

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE · BAND 40 · HEFT 7 · 1941

## *Versuch einer Synthese zwischen Wellenmechanik und Korpuskularmechanik*

(*Zweite Mitteilung*)

*Von Max Planck*

### **Einleitung und Zusammenfassung**

Wie ich in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt habe, führt die Forderung, daß die (nichtrelativistische) Wellenmechanik bei unbegrenzt abnehmendem  $h$  in die klassische Korpuskularmechanik übergeht, mit Notwendigkeit zur Einführung einer gewissen Modifikation der gegenwärtigen Theorie, deren Grundzüge ich darzulegen versuchte. Da die weitere Verfolgung des eingeschlagenen Weges jetzt einen gewissen Abschluß erreicht hat, so liegt mir daran, das erhaltene Resultat hier mitzuteilen. Die Darstellung unterscheidet sich von der des vorigen Aufsatzes hauptsächlich dadurch, daß hier neben der als Grundlage der Wellenmechanik dienenden Schrödingerschen Differentialgleichung die für die modifizierte Wellenmechanik charakteristische Hypothese an die Spitze gestellt wird, und daß daraus dann die Ausdrücke für die Wellenfunktion und als Grenzfall, für  $h \rightarrow 0$ , die Gleichungen der Korpuskularmechanik abgeleitet werden. Daran schließt sich die Behandlung einiger spezieller Gebilde (kräftefreies Elektron, linearer harmonischer Oszillator). Jedesmal werden die Aussagen der modifizierten denen der gegenwärtigen Quantentheorie gegenübergestellt.

Das Wesentliche des Problems, um das es sich hier handelt, sei noch an einem einfachen Beispiel erläutert. Denken wir uns in einem angeregten Atom ein Elektron auf einer hohen Energiesufe befindlich, entsprechend einer großen Quantenzahl, so wird es sich nahezu korpuskular verhalten, d. h. es wird sich mit Gruppen geschwindigkeit um den Atomkern bewegen. Diesem Umstand trägt die gewöhnliche Wellentheorie nach dem Vorgang von Schrödinger dadurch Rechnung, daß sie eine große Anzahl von Partialwellen mit annähernd gleichen Frequenzen passend einander superponiert

1) M. Planck, Ann. d. Phys. [5] 37. S. 261. 1940; 38. S. 272. 1940.

und daraus ein Wellenpaket bildet. Das ist mathematisch ohne weiteres zulässig, weil die Wellengleichung linear und homogen ist. Aber mit den verschiedenen Frequenzen werden dem Elektron auch verschiedene Energieniveaus gleichzeitig zugeschrieben, und das steht in Widerspruch zum Verhalten des Elektrons auf einer tiefen Anregungsstufe, entsprechend einer niedrigen Quantenzahl. Denn hier befindet sich das Elektron jeweils auf einem einzigen bestimmten und genau angebbaren Energieniveau, niemals auf mehreren zugleich, entsprechend dem Umstand, daß ein einzelnes Atom in jedem Augenblick immer nur eine einzige Spektrallinie, niemals mehrere gleichzeitig emittiert. Dieser Satz gehört zu den Grundlagen der Spektraltheorie.

Die Schwierigkeit spitzt sich also auf die folgende grundsätzliche Frage zu: Kann ein im Atom gebundenes Elektron im stationären Zustand mehrere Energieniveaus zugleich einnehmen oder besitzt es jeweils nur eine einzige Energie? Nach der gewöhnlichen Quantenmechanik ist bei einer großen Quantenzahl das erstere der Fall, bei einer kleinen Quantenzahl das letztere. Daß dieser Standpunkt befriedigend ist, wird niemand behaupten, solange man nicht Rechenschaft darüber geben kann, wie sich die Sache bei einer Quantenzahl verhält, die weder als groß noch als klein bezeichnet werden kann. Solange diese Frage nicht geklärt ist, wird man der Quantenmechanik nicht den Charakter einer vollkommen durchgebildeten Theorie zuschreiben dürfen.

Der von mir unternommene Versuch läuft darauf hinaus, die Voraussetzung, daß ein im stationären Zustand befindliches Elektron immer nur eine einzige Energie besitzt, allgemein durchzuführen und dabei dennoch den Übergang in die Korpuskulartheorie für große Quantenzahlen zu sichern. Gestützt wird diese Hypothese durch das ja auch für atomare Vorgänge jetzt wohl allgemein als gültig angenommene Prinzip der Erhaltung der Energie, welches wohl keinen Sinn haben würde, wenn die Energie nicht einen bestimmten Wert besäße. Die Heisenbergsche Unschärferelation steht der Hypothese nicht im Wege. Denn von dem Ort des Elektrons ist hier überhaupt nicht die Rede, und da bei einem stationären Vorgang auch die Zeit keine Rolle spielt, so läßt die Unschärferelation für die der Zeit komplementäre Energie sehr wohl einen genau bestimmbarer Wert zu.

Falls der hier durchgeführte Versuch im weiteren Verlauf zu keinem fruchtbaren Ergebnis leiten sollte, so würde nach meiner Meinung noch der Ausweg übrig bleiben, daß der Satz von der Eindeutigkeit der Energie zwar beibehalten wird, daß aber die oben

gestellte Frage deshalb als physikalisch sinnlos ausgeschieden wird, weil es unzulässig ist, den Zustand eines angeregten Atoms als dauernd stationär zu behandeln, oder mit anderen Worten, weil die vollständige Beschreibung eines angeregten Zustandes nicht möglich ist ohne Berücksichtigung der Ausstrahlung, die doch jedenfalls im Verlauf einer endlichen Zeit einmal stattfindet, und zwar desto früher, je höher die Anregungsstufe ist. Dann würden in der Rechnung zwei Energiestufen des Elektrons nebeneinander auftreten: die Anfangsstufe und die Endstufe der Emission, und dadurch könnte, wegen der verschiedenen Frequenzen, die Gruppengeschwindigkeit ihre Erklärung finden.

Über die endgültige Klärung dieser Fragen muß die Zukunft entscheiden. Aber daß sie einmal aufgeworfen werden, erscheint mir im Hinblick auf die Wichtigkeit einer in sich geschlossenen Formulierung der Wellenmechanik unerlässlich.

### I. Die modifizierte Wellenmechanik

Die Grundlage aller folgenden Betrachtungen ist die nichtrelativistische zeitabhängige Schrödinger-Gleichung der Wellenmechanik:

$$(1) \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \Psi - \frac{2V}{\hbar^2} \Psi + \frac{2i}{\hbar} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0,$$

wo die Wellenfunktion  $\Psi$  und die (zeitunabhängige) potentielle Energie  $V$  abhängig gedacht sind von den Koordinaten eines beliebigen Konfigurationsraums, dessen Maßbestimmung durch den quadratischen Ausdruck der kinetischen Energie gegeben ist<sup>1)</sup>.

In der gewöhnlichen Wellenmechanik tritt zu dieser Differentialgleichung die Bedingung hinzu, daß  $\Psi$  im ganzen Konfigurationsraum eindeutig und stetig ist. In der modifizierten Wellenmechanik dagegen wird verlangt, daß für  $\hbar \rightarrow 0$  in jedem Punkt des Konfigurationsraums der Quotient<sup>2)</sup>:

$$(2) \quad \frac{\Psi \cdot \operatorname{div} \operatorname{grad} \Psi}{|\operatorname{grad} \Psi|^2} \longrightarrow 1.$$

Um diese Forderung erfüllen zu können, muß von den Bedingungen der Eindeutigkeit und Stetigkeit von  $\Psi$  mindestens eine fallen gelassen werden. Nun ist die Bedingung der Eindeutigkeit von  $\Psi$  durch keinen physikalischen Grund zu rechtfertigen. Im Gegenteil muß beachtet werden, daß bei einer bestimmten gegebenen Energie sehr wohl zwei entgegengesetzte Richtungen eines Vorgangs möglich sind.

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, S. 491. 1926.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. [5] **38**, S. 273. 1940.

Daher steht nichts im Wege, die Bedingung der Eindeutigkeit von  $\Psi$  fallen zu lassen, wenn damit die Forderung (2) erfüllt werden kann.

Zuerst soll nun nachgewiesen werden, daß, wenn die Beziehung (2) gilt, die Wellenmechanik bei unbegrenzt abnehmendem  $\hbar$  stets in die Korpuskularmechanik übergeht. Setzen wir:

$$(3) \quad \Psi = e^{\frac{i}{\hbar} \cdot S}, \quad S = -i\hbar \log \Psi,$$

so gehen die Gl. (1) und (2) über in:

$$(4) \quad \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} |\text{grad } S|^2 + V - \frac{i\hbar}{2} \text{div grad } S = 0$$

und

$$(5) \quad \frac{\hbar \text{div grad } S}{|\text{grad } S|^2} \rightarrow 0.$$

Daraus folgt für  $\hbar \rightarrow 0$  als Differentialgleichung von  $S$  im ganzen Konfigurationsraum:

$$(6) \quad \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} |\text{grad } S|^2 + V = 0.$$

Das ist die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung, welche den Inhalt der Korpuskularmechanik bildet. Dabei ist  $S$  die Wirkungsfunktion. Wenn also in einem Gebilde von  $f$  Freiheitsgraden für die Wellenfunktion  $\Psi$  eine Lösung der Wellengleichung (1) gefunden ist, welche außer den  $f$  Koordinaten  $q_1, q_2, \dots, q_f$  und der Zeit  $t$  noch  $f$  Konstante  $c_1, c_2, \dots, c_f$  enthält, so sind

$$(7) \quad \frac{\partial S}{\partial c_1} = \text{const}, \dots, \frac{\partial S}{\partial c_f} = \text{const}$$

die  $f$  Bewegungsgleichungen, welche die Koordinaten  $q_1 \dots q_f$  als Funktion der Zeit  $t$  darstellen. —

Eine partikuläre Lösung von (1) und (2) ist:

$$(8) \quad \Psi = e^{-\frac{ict}{\hbar}} \cdot \psi,$$

wenn  $\psi$  der zeitunabhängigen Schrödingergleichung genügt:

$$(9) \quad \text{div grad } \psi + \frac{2}{\hbar^2} (c - V) \cdot \psi = 0,$$

und wenn

$$(10) \quad \frac{\psi \cdot \text{div grad } \psi}{|\text{grad } \psi|^2} \rightarrow 1 \quad \text{für } \hbar \rightarrow 0.$$

Die Wirkungsfunktion ergibt sich dann nach (3) als:

$$(11) \quad S = -ct - i\hbar \log \psi,$$

und die  $f$  Bewegungsgleichungen nach (7), indem wir  $c$ , die Energie des Gebildes, mit  $c_f$  identifizieren:

$$(12) \quad \frac{\partial \log \psi}{\partial c_1} = \text{const}, \quad \frac{\partial \log \psi}{\partial c_2} = \text{const}, \quad \dots \quad t + i \hbar \frac{\partial \log \psi}{\partial c} = \text{const}.$$

Durch Differentiation nach  $t$  kann man hieraus die Geschwindigkeitskomponenten  $q_1, q_2, \dots, q_f$  (Korpuskulargeschwindigkeit, Gruppengeschwindigkeit) der Bewegung ableiten. —

Für einen einzigen Massenpunkt  $m$  im Euklidischen Raum mit den rechtwinkligen Koordinaten  $x, y, z$  geht die Schrödingergleichung (9) über in:

$$(13) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (c - V) \cdot \psi = 0,$$

und die für die modifizierte Wellenmechanik charakteristische Bedingung (10) in:

$$(14) \quad \frac{\psi \cdot \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right)}{\left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2} \longrightarrow 1 \quad \text{für } \hbar \longrightarrow 0.$$

## II. Das kräftefreie Elektron

Für ein kräftefreies Elektron ist  $V = 0$  und nach (13):

$$(15) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mc}{\hbar^2} \cdot \psi = 0.$$

Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$(16) \quad \psi = e^{i(c_1 x + c_2 y + c_3 z)},$$

wenn

$$(17) \quad c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = \frac{2mc}{\hbar^2}.$$

Die Bedingung (14) ist identisch erfüllt, gibt also keinerlei Veranlassung zu einer Modifikation der gewöhnlichen Theorie.

Die Wellenfunktion  $\Psi$  ergibt sich aus (8) als:

$$(18) \quad \Psi = e^{-i\left(\frac{ct}{\hbar} - c_1 x - c_2 y - c_3 z\right)}.$$

Daher ist  $c/\hbar$  die Frequenz,  $c_1, c_2, c_3$  die Wellenzahlen der de Broglie-welle. Die Phasengeschwindigkeit der Welle beträgt

$$(19) \quad u = \frac{c}{\hbar \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}} = \sqrt{\frac{c}{2m}}.$$

Für  $\hbar \rightarrow 0$  ergibt sich die korpuskulare Bewegung des Elektrons aus den Gl. (7) mit  $f = 3$ , wobei wir wegen der Symmetrie  $c_1, c_2, c_3$

als unabhängig, und  $c$  nach (17) als abhängig behandeln. Dann folgt aus ihnen mit den Ausdrücken von  $S$  und  $\psi$  nach (3) und (18):

$$-\frac{\hbar c_1}{m} t + x = \text{const}, \quad -\frac{\hbar c_2}{m} t + y = \text{const}, \quad -\frac{\hbar c_3}{m} t + z = \text{const},$$

und daraus durch Differentiation nach  $t$  die korpuskulare oder Gruppengeschwindigkeit:

$$(20) \quad v = \frac{\hbar}{m} \sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2} = \sqrt{\frac{2c}{m}},$$

also das Doppelte der Phasengeschwindigkeit  $u$ , wie es dem Wert der Energie  $c = \frac{1}{2} m v^2$  entspricht<sup>1)</sup>.

Die gewöhnliche Wellenmechanik, welcher die Bewegungsgleichungen (7) fremd sind, vermag von der Korpuskulargeschwindigkeit  $v$  nur durch die Superposition mehrerer Partialwellen mit verschiedenen Frequenzen Rechenschaft zu geben. Damit wird aber die Bestimmtheit der Energie  $c$  aufgehoben. Daher ist in der gegenwärtigen Wellenmechanik eine bestimmte Korpuskulargeschwindigkeit unverträglich mit einer bestimmten Energie.

### III. Der lineare harmonische Oszillator

Für einen linearen harmonischen Oszillator mit der Masse  $m$  ist die potentielle Energie bei der Elongation  $x$ :

$$V = \frac{k}{2} x^2,$$

also die Wellengleichung (13)

$$(21) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left( c - \frac{k}{2} x^2 \right) \cdot \psi = 0.$$

In dieser Differentialgleichung besitzt die Energie bekanntlich<sup>2)</sup> die Eigenwerte:

$$(22) \quad c = \frac{2n+1}{2} \hbar \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

Die Bedeutung der Quadratwurzel als Frequenz der korpuskularen Eigenschwingung des Oszillators wird sich erst beim Übergang zur Korpuskularbewegung herausstellen, da hier allein von der Wellentheorie ausgegangen wird.

1) Der Unterschied gegenüber der de Broglieschen Beziehung  $u v = c^2$  ( $c$  Lichtgeschwindigkeit) röhrt natürlich davon her, daß hier nichtrelativistisch gerechnet wird. Der Wert von  $v$  wird durch diesen Gegensatz nicht wesentlich betroffen, wohl aber der von  $u$ .

2) E. Schrödinger, Naturw. 14. S. 664. 1926.

Wenn man statt  $\hbar$  die Quantenzahl  $n$  einführt, so lautet die Differentialgleichung (21):

$$(23) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\nu^2}{a^4} (a^2 - x^2) \cdot \psi = 0,$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$(24) \quad \nu = 2n + 1 \quad \text{und} \quad a = \sqrt{\frac{2c}{k}}.$$

In der gewöhnlichen Wellenmechanik ist  $\psi$  überall eindeutig und reell. Dann ergibt sich aus der Differentialgleichung (23) als gültig für den ganzen Raum<sup>1)</sup>:

$$(25) \quad \psi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot H_n(\xi),$$

wobei:

$$(26) \quad \xi = \sqrt{\nu} \cdot \frac{x}{a}$$

und das Hermitesche Polynom:

$$(27) \quad H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2\xi)^{n-4} - \dots$$

Der Normierungsfaktor ist hier und auch bei allen folgenden Betrachtungen ohne Belang. Er ist daher stets unberücksichtigt gelassen.

In der modifizierten Wellenmechanik dagegen muß  $\psi$  nach (14) der Bedingung

$$(28) \quad \frac{\psi \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2} \rightarrow 1 \quad \text{für} \quad \hbar \rightarrow 0$$

genügen. Daher ist zunächst zu prüfen, wie sich der Wert von  $\psi$  verhält, wenn bei festgehaltenen Werten von  $m$ ,  $k$ ,  $c$ ,  $a$  und  $x$  das Wirkungsquantum  $\hbar$  unbegrenzt gegen Null geht, oder, was nach (22) das nämliche ist, wenn die Ordnungszahl  $n$  bzw.  $\nu$  unbegrenzt ins Unendliche wächst. Diese Untersuchung allgemein an dem Hermiteschen Polynom vorzunehmen ist schwierig, weil  $\xi$  nach (26) mit wachsendem  $\nu$  ins Unendliche wächst. Daher wollen wir die Prüfung zunächst für einige spezielle Fälle anstellen, und gehen dabei am bequemsten direkt von der Differentialgleichung (23) aus.

Nehmen wir zuerst den Fall  $x \gg a$ . Dann geht (23) über in:

$$(29) \quad \frac{\xi^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\nu^2}{a^4} x^2 \psi = 0.$$

1) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. II. Bd. S. 35. 1939;  
Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. III. Bd. 2. Teil.  
S. 281. 1937.

Hieraus folgt, für beliebige  $\nu$ , bis auf Glieder höherer Ordnung:

$$(30) \quad \begin{cases} \psi = \frac{1}{\sqrt{x}} \cdot e^{-\frac{\nu x^2}{2a^2}}, \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} = -\left(\frac{\nu}{a^2} + \frac{1}{2x^2}\right) \sqrt{x} \cdot e^{-\frac{\nu x^2}{2a^2}}, \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\nu^2}{a^4} \sqrt{x^3} \cdot e^{-\frac{\nu x^2}{2a^2}}. \end{cases}$$

Setzt man diese Ausdrücke in (28) ein, so ergibt sich tatsächlich der Wert 1. Also bleibt für  $x \gg a$  der polynomische Ausdruck (25) der Wellenfunktion  $\psi$  auch in der modifizierten Wellenmechanik gültig.

Nehmen wir nun aber den anderen extremen Fall  $x \ll a$ . Dann geht (23) über in:

$$(31) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\nu^2}{a^2} \cdot \psi = 0.$$

Hieraus folgen für beliebige  $\nu$  zwei verschiedene reelle Lösungen:

$$(32) \quad \psi = \cos \frac{\nu x}{a} \quad \text{und} \quad \psi = \sin \frac{\nu x}{a}.$$

Sie entsprechen den Ausdrücken, in welche das Hermitesche Polynom (27) für  $\xi \ll 1$  übergeht, je nachdem  $n$  gerade oder ungerade ist. Ein Vergleich mit (28) zeigt aber, daß keiner von beiden für  $\nu \rightarrow \infty$  der Bedingung genügt, und daraus folgt, daß hier die modifizierte Wellenmechanik von der gewöhnlichen abweicht.

Um nun die Bedingung (28) erfüllen zu können, müssen wir von der allgemeinen Lösung der Differentialgleichung (31) ausgehen:

$$(33) \quad \psi = A \cos \frac{\nu x}{a} + B \sin \frac{\nu x}{a},$$

wo  $A$  und  $B$  die Integrationskonstanten sind<sup>1)</sup>.

Dann nimmt die Bedingung (28) die Form an:

$$-\frac{\left(A \cos \frac{\nu x}{a} + B \sin \frac{\nu x}{a}\right)^2}{\left(A \sin \frac{\nu x}{a} - B \cos \frac{\nu x}{a}\right)^2} \rightarrow 1.$$

1) Man wende gegen diesen Ansatz nicht ein, daß die beiden partikulären Lösungen unmöglich zugleich gültig sein können, sondern immer nur eine einzige: entweder, wenn  $n$  gerade, der  $\cos$ , oder, wenn  $n$  ungerade, der  $\sin$ . Denn eine solche Behauptung beruht auf der unzutreffenden Voraussetzung, daß für  $x \ll a$  die Wellenfunktion  $\psi$  durch das Hermitesche Polynom ausgedrückt wird. Notwendig ist nur die Voraussetzung, daß  $\psi$  der Differentialgleichung (31) genügt, und das tut sowohl der  $\cos$  als auch der  $\sin$ , einerlei, ob  $n$  gerade oder ungerade ist.

Sie ist immer dann und nur dann erfüllt, wenn

$$B = \pm i A.$$

Daraus ergibt sich nach (33) in der modifizierten Wellenmechanik für  $x \ll a$  ein doppeldeutiger Ausdruck der Wellenfunktion, abgesehen von dem belanglosen (reellen oder komplexen) Normierungsfaktor:

$$(34) \quad \psi = \cos \frac{\nu x}{a} \pm i \sin \frac{\nu x}{a} = e^{\pm \frac{i \nu x}{a}}.$$

Nachdem wir so die in der modifizierten Wellenmechanik gültige Wellenfunktion  $\psi$  für die extremen Fälle  $x \gg a$  und  $x \ll a$  festgestellt haben, wollen wir das nämliche für einen beliebigen Wert von  $x$  tun. Dabei muß sich, wie wir gesehen haben, ein wesentlicher Unterschied ergeben, je nachdem  $x \geq a$ , und es liegt nahe, für  $x > a$  den eindeutigen Ausdruck (25) der gewöhnlichen Wellenmechanik beizubehalten, dagegen für  $x < a$ , in Analogie zu (34), den doppeldeutigen komplexen Ausdruck zu setzen:

$$(35) \quad \psi = \psi_1 \pm i \psi_2,$$

wo  $\psi_1$  und  $\psi_2$  die beiden reellen Lösungen der Differentialgleichung (23) sind:

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_1 = 1 - \frac{\nu^2}{2!} \left( \frac{x}{a} \right)^2 + \frac{\nu^2 + 2}{4!} \nu^2 \left( \frac{x}{a} \right)^4 - \frac{\nu^2 + 14}{6!} \nu^4 \left( \frac{x}{a} \right)^6 + \dots \\ = \sum_{k=0}^{k=\infty} a_k \left( \frac{x}{a} \right)^{2k}, \\ a_k = (-1)^k \nu^k \sum_{i=0}^{i=k} \frac{(\nu - 1)(\nu - 5)(\nu - 9) \dots (\nu + 3 - 4i)}{(2i)! 2^{k-i} (k-i)!}. \end{array} \right.$$

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_2 = \nu \left( \frac{x}{a} \right) - \frac{\nu^3}{3!} \left( \frac{x}{a} \right)^3 + \frac{\nu^2 + 6}{5!} \nu^3 \left( \frac{x}{a} \right)^5 - \frac{\nu^2 + 26}{7!} \nu^5 \left( \frac{x}{a} \right)^7 + \dots \\ = \sum_{k=0}^{k=\infty} b_k \left( \frac{x}{a} \right)^{2k+1}, \\ b_k = (-1)^k \nu^{k+1} \sum_{i=0}^{i=k} \frac{(\nu - 3)(\nu - 7)(\nu - 11) \dots (\nu + 1 - 4i)}{(2i+1)! 2^{k-i} (k-i)!}. \end{array} \right.$$

Es sind dies die beiden unendlichen Reihen, die entstehen, je nachdem  $n$  gerade oder ungerade ist, wenn man in dem Ausdruck (25) von  $\psi$  die Exponentialfunktion nach Potenzen von  $\xi^2$  entwickelt und die Multiplikation mit dem passend normierten Hermiteschen Polynom gliedweise ausführt. Für  $x \ll a$  wird:

$$\psi_1 = \cos \frac{\nu x}{a}, \quad \psi_2 = \sin \frac{\nu x}{a},$$

und damit geht  $\psi$  in (32) über, wie es sein muß.

Die beiden Reihenentwicklungen (36) und (37) sind aber nur für endliche Werte von  $\nu$  brauchbar. Um die Wellenfunktion  $\psi$  für unbegrenzt wachsende  $\nu$  zu ermitteln, geht man am besten wieder direkt von der Differentialgleichung (23) aus und integriert sie für  $\nu \gg 1$  und beliebige  $x$ . Wenn wir zu diesem Zweck, in Verallgemeinerung von (34), setzen:

$$(38) \quad \psi = e^{iw},$$

wobei wir die Funktion  $w$  unabhängig von  $\nu$  annehmen, und wenn wir außerdem statt  $x < a$  als unabhängige Variable den Winkel  $\varphi$  einführen (zwischen  $\frac{\pi}{2}$  und  $-\frac{\pi}{2}$ ):

$$(39) \quad \frac{x}{a} = \sin \varphi, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{a \cos \varphi},$$

so geht die Differentialgleichung (23) über in:

$$(40) \quad \left( \frac{\partial w}{\partial \varphi} \right)^2 + \cos^4 \varphi + \frac{1}{\nu} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2} + \operatorname{tg} \varphi \cdot \frac{\partial w}{\partial \varphi} \right) = 0.$$

Für  $\nu \gg 1$  ergibt sich daraus als erste Näherung:

$$\left( \frac{\partial w}{\partial \varphi} \right)^2 + \cos^4 \varphi = 0.$$

Daraus:

$$(41) \quad \frac{\partial w}{\partial \varphi} = \pm i \cos^2 \varphi,$$

$$(42) \quad w = \pm \frac{i}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) + \text{const.},$$

und nach (38), bei willkürlicher Normierung:

$$(43) \quad \psi = e^{\pm \frac{i\nu}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi)}.$$

Um zu prüfen, ob dieser Ausdruck der Wellenfunktion der Forderung (28) genügt, bilden wir mit Benutzung von (38), (39) und (41):

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \nu \psi \cdot \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{\nu}{a \cos \varphi} \psi \cdot \frac{\partial w}{\partial \varphi} = \pm \frac{i \nu}{a} \psi \cdot \cos \varphi$$

und in erster Näherung:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = - \frac{\nu^2}{a^2} \cos^2 \varphi \cdot \psi.$$

Da diese Werte die Bedingung (28) identisch befriedigen, so stellt der doppeldeutige komplexe Ausdruck (43) von  $\psi$  die Wellenfunktion für  $x < a$  und  $\nu \gg 1$  in der modifizierten Wellenmechanik dar.

In der gewöhnlichen Wellenmechanik ist dagegen  $\psi$  stets eindeutig und reell. Nun sind in (43) zwei verschiedene reelle Lösungen enthalten, nämlich:

$$(44) \cos \frac{v}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) = \cos \frac{v}{2} \left( \arcsin \frac{x}{a} + \frac{x}{a} \sqrt{1 - \left( \frac{x}{a} \right)^2} \right) = \psi_1$$

und

$$(45) \sin \frac{v}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) = \sin \frac{v}{2} \left( \arcsin \frac{x}{a} + \frac{x}{a} \sqrt{1 - \left( \frac{x}{a} \right)^2} \right) = \psi_2.$$

Die Unbestimmtheit, die hierin liegt, wird dadurch behoben, daß nach (25) die Wellenfunktion für gerade  $n$  eine gerade Funktion, für ungerade  $n$  eine ungerade Funktion von  $x$  ist. Daher wird in der gewöhnlichen Wellenmechanik für  $x < a$  und  $v \gg 1$  die Wellenfunktion bei geradem  $n$  durch  $\psi_1$ , bei ungeradem  $n$  durch  $\psi_2$  dargestellt. Für den speziellen Fall  $x \ll a$  geht ihr Wert, wie es sein muß, in die früher bei beliebigem  $v$  gefundenen Ausdrücke (32) über.

Der Vollständigkeit halber berechnen wir die Wellenfunktion für  $v \gg 1$  noch in dem Falle, daß  $x > a$ . Dann liegt es nahe, mit Beibehaltung von (38) zu setzen:

$$(46) \quad \frac{x}{a} = \operatorname{Cof} \varphi, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{a \operatorname{Sin} \varphi},$$

wodurch die Differentialgleichung (23) übergeht in:

$$\left( \frac{\partial w}{\partial \varphi} \right)^2 - \operatorname{Sin}^4 \varphi + \frac{1}{v} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2} - \operatorname{Ctg} \varphi \frac{\partial w}{\partial \varphi} \right) = 0.$$

Für  $v \gg 1$  ergibt sich daraus als erste Näherung:

$$\left( \frac{\partial w}{\partial \varphi} \right)^2 - \operatorname{Sin}^4 \varphi = 0.$$

Daher:

$$(47) \quad \frac{\partial w}{\partial \varphi} = \pm \operatorname{Sin}^2 \varphi,$$

$$(48) \quad w = \pm \frac{1}{2} (\varphi - \operatorname{Sin} \varphi \operatorname{Cof} \varphi) + \text{const}$$

und nach (38), da  $\psi$  auch im Unendlichen ( $x = \infty, \varphi = \infty$ ) stetig ist:

$$(49) \quad \psi = e^{\frac{v}{2} (\varphi - \operatorname{Sin} \varphi \operatorname{Cof} \varphi)}.$$

Dieser eindeutige reelle Ausdruck gilt, wie wir allgemein für  $x > a$  gesehen haben, in der modifizierten ebenso wie in der gewöhnlichen Wellenmechanik. Er befriedigt die Bedingung (28) und geht für  $x \gg a$ , wie es sein muß, in den Ausdruck (30) über, da dann  $\operatorname{Sin} \varphi = \operatorname{Cof} \varphi = \frac{x}{a} \gg \varphi$ .

Der Vorzug der modifizierten Wellenmechanik beruht darauf, daß man von ihr aus für  $\hbar \rightarrow 0$  unmittelbar zur Korpuskularmechanik gelangt, ohne erst den Umweg über die Einführung von Wellen verschiedener Frequenzen bzw. Energien machen zu müssen.

Aus dem Ausdruck (43) der Wellenfunktion  $\psi$  für  $\nu \gg 1$  ergeben sich nämlich die Bewegungsgleichungen (12):

$$(50) \quad t \pm \frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{\hbar \nu}{2} (\varphi + \sin \varphi \cos \varphi) \right) = \text{const}$$

oder mit Rücksicht auf (22) und (24):

$$(51) \quad t \pm \sqrt{\frac{m}{k}} \cdot \frac{\partial}{\partial c} (c(\varphi + \sin \varphi \cos \varphi)) = \text{const.}$$

Die Differentiation von  $\varphi$  nach  $c$  ist bei konstant gehaltener Konfigurationskoordinate  $x$  auszuführen. Es gilt daher nach (39):

$$\cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial c} = - \frac{x}{a^2} \frac{\partial a}{\partial c} = - \frac{\sin \varphi}{a} \frac{\partial a}{\partial c} = - \sin \varphi \frac{\partial \log a}{\partial c}$$

und nach (24):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial c} = - \frac{1}{2} \frac{\operatorname{tg} \varphi}{c}.$$

Mit diesen Werten lauten die Bewegungsgleichungen:

$$t \pm \sqrt{\frac{m}{k}} \cdot \varphi = \text{const}$$

oder nach (39):

$$(52) \quad x = a \sin \left( \pm \sqrt{\frac{k}{m}} t + \text{const} \right).$$

Die korpuskulare Bewegung ist also eine harmonische Schwingung mit der Amplitude  $a$  und der Frequenz  $\sqrt{\frac{k}{m}}$ .

Um vom Standpunkte der gewöhnlichen Wellenmechanik zu diesem Resultat zu gelangen, muß man bekanntlich, wie Schrödinger a. a. O. gezeigt hat, ein passendes Wellenpaket bilden. Dabei werden dem schwingenden Elektron verschiedene Frequenzen oder Energietufen gleichzeitig zugeschrieben, und in der Verteilung der Schwingungsamplituden auf die verschiedenen Frequenzen herrscht von vornherein eine große Unbestimmtheit, die nur durch einen besonderen Kunstgriff überwunden werden kann, während in der modifizierten Wellenmechanik die Operationen alle nach eindeutigen Vorschriften verlaufen.

Berlin-Grunewald, Oktober 1941.

(Eingegangen 17. Oktober 1941)

## ***Über den Energieverbrauch bei der Isotopen-trennung***

***Von F. G. Houtermans***

(Mitteilung aus dem Laboratorium Manfred von Ardenne)

(Mit 6 Abbildungen)

### **1. Problemstellung und thermodynamische Entmischungsarbeit**

Walcher hat in seinem 1939 veröffentlichten Bericht<sup>1)</sup> erstmalig einen Vergleich der verschiedenen Verfahren zur Isotopen-trennung hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit gegeben. Außerdem sind in der Literatur verstreut Angaben über die mit verschiedenen Methoden durchgeführten Trennungsergebnisse gegeben. In erster Linie interessiert naturgemäß bei jedem Verfahren zur Isotopen-trennung, wie von Walcher betont, 1. der Anreicherungsfaktor, 2. der Transport an zu trennendem Isotop pro Zeiteinheit des Trennungsvorganges. Dabei ist bisher wenig auf den Energieverbrauch der verschiedenen Verfahren geachtet worden, da es sich bei allen bisherigen Isotopen-trennungen um Laboratoriumsversuche handelt, bei denen neben den Kosten für die Apparatur selbst die Kosten des Energieverbrauchs wegen der geringen Mengen zu trennender Substanz keine wesentliche Rolle spielen. Da aber unter Umständen in Zukunft mit Isotopen-trennungen von größeren Mengen für technische Zwecke zu rechnen ist, hat es auch eine gewisse Bedeutung, den Energieverbrauch der einzelnen Trennungsverfahren auf Grund der vorliegenden Daten zu untersuchen. Die Aufgabe dieser Übersicht ist eine Zusammenstellung von Daten über den bei den verschiedenen Verfahren zur Isotopen-trennung faktisch verbrauchten Energieaufwand und die Beantwortung der Frage, wodurch dieser bedingt ist.

Um einen allgemeinen, für alle Verfahren und Konzentrationen der zu trennenden Substanzen einheitlichen Vergleichsmaßstab zu haben, soll hier die tatsächlich aufgewandte Energie mit der thermodynamisch notwendigen Trennenergie verglichen werden. Denn bei der Isotopen-trennung handelt es sich um einen Entmischungsvorgang, also um eine Entropieverminderung, zu deren isothermer Durchführung Energie verbraucht werden muß.

Betrachten wir 1 Mol eines idealen Gases, das  $s$ -Atomprozente eines Isotops  $S$  und  $(1 - s)$  eines Isotops  $L$  enthält, und in gemischem

Zustand ein Volumen  $v = v_S + v_L$  einnimmt. Denken wir uns nun, wie thermodynamisch üblich<sup>2)</sup>, die Entmischung durch Expansion eines Kastens mit einer semipermeablen Wand isotherm durchgeführt (vgl. Abb. 3). Unter Semipermeabilität verstehen wir hier also, daß die Wand einen Trennfaktor  $q = \infty$  besitzt, also nur Moleküle des einen Isotops durchlassen möge. Die Volumina der getrennten Isotope sind daher durch

$$(1) \quad \begin{cases} s v = v_S, \\ (1-s)v = v_L, \end{cases}$$

gegeben. Die Entropiedifferenz zwischen dem gemischten und entmischten Zustand wird daher

$$(2) \quad \begin{cases} \Delta S = -R[s \ln s \\ \quad + (1-s) \ln (1-s)]. \end{cases}$$

Der Arbeitsaufwand zur isothermen Trennung bei der Temperatur  $T$ , bezogen auf 1 Mol zu trennenden Gemisches, ist

$$(3) \quad E_g = T \cdot \Delta S,$$

also

$$(4) \quad \begin{cases} E_g = -R T[s \ln s \\ \quad + (1-s) \ln (1-s)] \end{cases}$$

Abb. 1. Reversible Entmischungsarbeit eines idealen Gases  $T \cdot \Delta S$ , in Einheiten  $R T$  bei 2 Komponenten in Abhängigkeit von der Konzentration einer Komponente  $s \cdot E_g$  pro Mol Ausgangsgemisch (linker Ordinatenmaßstab),  $E$  pro Mol Trennprodukt (rechter Ordinatenmaßstab)

von der Größenordnung des thermischen Energieinhaltes selbst. In Abb. 1 ist  $E_g/R T$  in Abhängigkeit von  $s$  gegeben. Wie man sieht, hat  $E_g$  ein Maximum für  $n = \frac{1}{2}$ . Den Arbeitsaufwand  $E$  zur

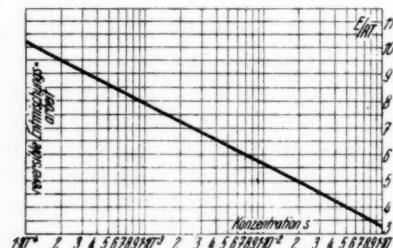
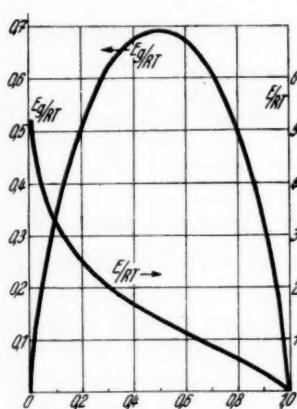


Abb. 2. Reversible Entmischungsarbeit  $E$  pro 1 Mol Trennprodukt in Einheiten  $R T$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $s$  für kleine Konzentrationen,  $s \ll 1$

Gewinnung von 1 Mol eines in der Atomkonzentration  $s$  vorhandenen Isotops erhält man durch Division von (4) durch  $s$ , also

$$(5) \quad E = -R T \left[ \ln s + \left( \frac{1}{s} - 1 \right) \ln(1-s) \right].$$

Die Abhängigkeit von  $E/R T$  von  $s$  ist ebenfalls in Abb. 1 dargestellt, wofür der rechte Ordinatenmaßstab gilt, und zeigt natürlich einen monotonen Abfall. Für den besonders interessierenden Fall eines seltenen Isotops ( $s \ll 1$ ) wird

$$(6) \quad E_g = R T s (\ln s - 1),$$

$$(7) \quad E = R T (\ln s - 1).$$

Die letztere Abhängigkeit ist in Abb. 2 gegeben.

## 2. Berücksichtigung des endlichen Trennfaktors

Ein Vergleich der im ersten Abschnitt berechneten thermodynamisch notwendigen Entmischungsarbeit mit dem bei den verschiedenen Methoden tatsächlich auftretenden Energieaufwand (vgl. Tab. 2) zeigt, daß dieser um viele Zehnerpotenzen höher ist, als der Energie  $T \cdot \Delta S$  entspricht. Während für ein 1:1-Gemisch als Ausgangsgemisch pro Molekül reinen Isotops bei Zimmertemperatur eine Energie von etwa 0,035 eV nötig wäre, liegen die tatsächlich angewandten Energien bei allen Methoden, über die zahlenmäßige Ergebnisse vorliegen, in der Größenordnung  $10^2$ – $10^8$  eV, wir haben also einen tatsächlichen Nutzeffekt von etwa  $10^{-4}$ – $10^{-9}$ . Fragen wir nach der Ursache hierfür, so müssen wir die Antwort nicht in technischen Unvollkommenheiten der angewandten Apparaturen, sondern in der Tatsache sehen, daß alle Methoden — außer der massenspektrographischen und der optischen Methode, die nur sehr kleine Materialmengen zu verarbeiten gestatten — mit Elementarprozessen arbeiten, die nur sehr kleine Trennfaktoren haben, wie Diffusion, Thermodiffusion, Verdampfung usw. Unter dem Trennfaktor  $q$  wollen wir dabei wie üblich das Verhältnis der Durchlässigkeiten  $D_L$  und  $D_S$  eines Trennelements der Apparatur für beide Isotopen  $S$  und  $L$  bei einmaligem Durchgang verstehen. Für eine semipermeable Wand im Sinne der Thermodynamik ist  $q$  unendlich, da diese nur eine Molekülsorte durchläßt. Dementsprechend kann die Berechnung der idealen Entmischungsarbeit auf thermodynamischem Wege der Tatsache nicht Rechnung tragen, daß die zur Gewinnung einer bestimmten Menge Isotops nötige Arbeit vom vorgegebenen Reinheitsgrad abhängig sein muß.

Wir wollen nun versuchen, wenigstens diese Tatsache dadurch zu berücksichtigen, daß wir das Ergebnis und die aufgewandte Arbeit

für den gleichen thermodynamischen Idealversuch, nämlich die Expansion durch eine semipermeable Wand und nachfolgende Kompression berechnen, wobei wir die Wand nicht mehr als ideal semipermeabel ansehen, sondern ihr einen endlichen Trennfaktor  $q$  zuschreiben. Wir werden dabei mehr an Kompressionsarbeit aufwenden müssen als im Fall vollständiger Trennung, da ja durch die Wand auch ein Teil der unerwünschten Gasart durchgeströmt ist, und wir müssen nun den Vorgang so lange wiederholen, bis wir den gewünschten Reinheitsgrad erreicht haben. Es ist klar, daß die Expansion der Komponenten durch die Wände hindurch sich bei endlichem Trennfaktor nicht mehr streng unter Konstanthaltung der Entropie durchführen läßt, da ja dieser Vorgang durch Nicht-Gleichgewichtszustände hindurchführt und deshalb irreversibel sein muß. Dennoch kann der Arbeitsaufwand für eine irreversible Trennung nicht kleiner sein als die Kompressionsarbeit der reversiblen Trennung, und wir finden daher eine untere Grenze für den Energieaufwand der Trennung, wenn wir *nur* die Kompressionsarbeit, die dabei zu leisten wäre, berücksichtigen. Letztere berechnen wir, indem wir die nach beiden Seiten ausgestromte Gasmenge aus dem Durchlässigkeitsverhältnis der Wand berechnen und die Kompression auf ein Volumen durchführen, das wie beim Idealversuch sich zum Ausgangsvolumen verhält wie die ausgestromte Menge zur Ausgangsmenge, so daß der ursprüngliche Druck wieder hergestellt wird.

Seien in Abb. 3  $D_{1,S}$ ,  $D_{1,L}$ ,  $D_{2,S}$ ,  $D_{2,L}$  die Durchtrittswahrscheinlichkeiten der Wände 1 und 2 für die Gasart  $S$  und  $L$ , so

gelteten für diese vier Größen die Beziehungen:

$$(8) \quad \begin{cases} D_{S1} = q D_{L1}, \\ D_{L2} = q D_{S2}. \end{cases}$$

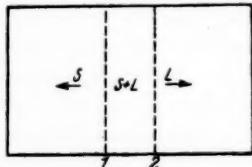


Abb. 3. Kasten mit semipermeablen Wänden 1 und 2 zur reversiblen Trennung eines idealen Gases

Die Summe der Durchtrittswahrscheinlichkeiten für jede Gasart sei zu 1 normiert, also außerdem

$$(9) \quad \begin{cases} D_{S1} + D_{S2} = 1, \\ D_{L1} + D_{L2} = 1. \end{cases}$$

Wir erhalten dann für die Wahrscheinlichkeiten

$$(10) \quad \begin{cases} D_{S1} = D_{L2} = \frac{q}{q+1}, \\ D_{L1} = D_{S2} = \frac{1}{q+1}. \end{cases}$$

Führen wir an Stelle der Ausgangskonzentration  $s$  der einen Gasart im Ausgangsgemisch das Isotopenverhältnis  $V$  ein,

$$(11) \quad s = \frac{V}{V+1}; \quad V = \frac{s}{s+1},$$

so gilt, wenn  $V_0$  das ursprüngliche Isotopenverhältnis ist, bekanntlich nach der Trennung mit dem Trennfaktor  $q$  für das Isotopenverhältnis  $V_e$  nach der Trennung:

$$(12) \quad V_e = V_0 q.$$

Setzen wir die beim Versuch ausströmenden Mengen an jedem Isotop proportional seiner Konzentration und seiner Durchtrittswahrscheinlichkeit, so erhalten wir links an Isotop  $S$  und  $L$

$$(13) \quad s_1 = s_0 \frac{q}{q+1}; \quad l_1 = \frac{1-s_0}{q+1}$$

und entsprechend rechts. Wir erhalten somit auf Seite 1 für 1 Mol Ausgangsgemisch die Gasmenge

$$(14) \quad c_1 = s_1 + l_1 = \frac{1}{q+1} \cdot \frac{V_0 q + 1}{V_0 + 1}.$$

Der Kompressionsfaktor  $\alpha$ , um den das Volumen links vermindert werden muß, um den Ausgangsdruck wieder herzustellen, ist demnach ebenfalls

$$(15) \quad \alpha_1 = \frac{a_1}{q+1}; \quad a_1 = \frac{V_0 q + 1}{V_0 + 1}.$$

Sei  $V_m$  das Isotopenverhältnis der schwersten Fraktion nach  $m$  Trennungen, so ist

$$(16) \quad V_m = V_0 q^m.$$

Und nach dem oben Gesagten der Koeffizient der Volumenverminderung bei der  $m$ ten Trennung

$$(17) \quad \alpha_m = \frac{a_m}{q+1}; \quad a_m = \frac{V_0 q^m + 1}{V_0 q^{m-1} + 1}.$$

Somit erhalten wir nach  $m$  Trennungen an Fraktion der Konzentration  $V_0 q^m$ , d. h. als schwerste Fraktion

$$(18) \quad c_m = c_{m-1} \cdot \frac{a_m}{q+1} = (q+1)^{-m} \prod_1^m \alpha_r = (q+1)^{-1} \gamma_m,$$

wo

$$(19) \quad \gamma_m = \frac{V_0 q^m + 1}{V_0 + 1}.$$

### 3. Pascalsches Dreieckschema zur Beschreibung des Trennungsvorgangs

Um den Verlauf der Trennungen bei beliebigen Trennapparaten überblicken zu können, ist es nützlich, sich den Gang der Trennung durch ein Schema nach dem Vorbild des Pascalschen Dreiecks

zu veranschaulichen. Gehen wir aus von 1 Mol des Isotopenverhältnisses  $V_0:1$  und schreiben wir links und rechts die jeweils erhaltenen Mengen an Trennprodukt bis auf den Zahlenfaktor  $(q+1)^{-m}$ , so erhalten wir untereinander jeweils Fraktionen gleichen Anreicherungsgrades und die im Schema angegebenen Zahlen sind die nach  $m$  Trennungen (in der  $m$ ten Zeile) angegebenen Mengen. Wir definieren entsprechend die Größe

$$(20) \quad c_{m,k} = \frac{\gamma_{m,k}}{q+1} = x_k c_{m-1,k-1} + (1 - x_{k+2}) c_{m-1,k+1},$$

als die nach  $m$  Trennungen von 1 Mol des Ausgangsgemisches  $V_0:1$  erhaltene Menge an Fraktion des Isotopenverhältnisses  $q^k$ . Dann ist

$$(21) \quad \alpha_k = \frac{\gamma_k}{\gamma_{k-1}}$$

und

$$(22) \quad \gamma_{m,k} = \alpha_k \gamma_{m-1,k-1} + (q+1 - \alpha_{k+2}) \gamma_{m-1,k+1},$$

wobei wir den Index bei  $\gamma_k$  nur einfach schreiben, wenn die beiden Indizes gleich sind, also  $\gamma_k = \gamma_{k,k}$  setzen, um an die oben verwendete Bezeichnung anzuknüpfen.

Die Zahl  $\gamma_{m,k}$  steht an der Stelle des Binomialkoeffizienten  $\binom{m}{j}$ , wobei der Nenner desselben  $j$  durch

$$(23) \quad 2j = m - k$$

mit der Spaltennummer  $k$  und Zeilennummer  $m$  des Pascalschen Schemas zusammenhängt. Das System von Differenzengleichungen (22) wird gelöst durch den Ansatz

$$(24) \quad (V_0 + 1) \gamma_{m,k} = \binom{m}{j} q^j (V_0 q^{m-2j} + 1),$$

wobei  $j$  und  $k$  durch (23) zusammenhängen, wie man leicht verifiziert.

Diese Größen haben nun eine sehr allgemeine physikalische Bedeutung für alle fraktionierten Trennprozesse: Die Zahlen  $c_{m,k}$  geben an, wieviel in der  $m$ ten Trennung an Fraktion der Konzentration  $V = V_0 \cdot q^k$  erhalten wird.

Für den Grenzfall  $q \sim 1$ , d. h. solange  $q^m - 1 \ll 1$ , streben die Werte von  $x_m \rightarrow \frac{1}{2}$ , und unser Schema geht genau in das Pascalsche Schema der Binomialkoeffizienten über. Das Schema erlaubt nun jede gewünschte Kombination von Trennungsgliedern hinsichtlich ihrer Lieferung und ihres Energieverbrauches zu verfolgen; dabei ist bei der Ableitung für die nach rechts und nach links abströmenden Mengen aus dem Trennfaktor nur die Voraussetzung gemacht, daß die Apparatur in stationärer Strömung arbeitet, also alle Prozesse

nacheinander ausgeführt werden oder konstante Nachlieferung aus einem sehr großen Vorratsgefäß und konstante Entnahme stattfindet. Der Energieverbrauch läßt sich übersehen, indem für jeden Trennungs- vorgang, der in einer Spalte des Schemas natürlich identisch ist, sein zugehöriger und natürlich von  $V$ , also nur von  $k$  abhängiger Wert eingesetzt wird.

In Abb. 4 und 5 sind an Hand des Schemas die beiden Ideal- fälle der reinen Destillation und der idealen Rektifikation dargestellt. Im allgemeinen wird man je nach den Kosten für Energiebedarf und Material eine Kombination aus beiden zu wählen haben, dabei wird das Prinzip der reinen Destillation, auch bei beliebig billigem Ausgangsmaterial nur für eine relativ geringe Zahl von Anreicherungsstufen energetisch günstig. Die Verwertung der abgetrennten Teile wird naturgemäß dann einzusetzen haben, wenn mehr Energie erforderlich ist, um die gleiche Menge durch fortgesetztes Abscheiden aus dem Ausgangsmaterial neu zu erzeugen, als durch Rückleitung an ein früheres Trennungsglied weiter zu verwerten. Abb. 5 stellt andererseits den Fall der „idealen“ Rektifikation — ausgehend von einem 1:1 Gemisch dar. Die bei jeder Trennung abgetrennte Menge wird an das frühere Trennungsglied zurückgeleitet, so daß eine ganze

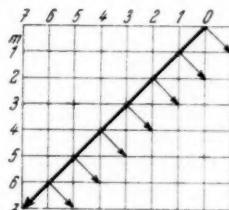


Abb. 4. Schema  
des reinen  
Destillationsprinzips

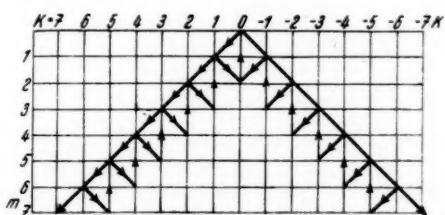


Abb. 5. Schema einer Trennapparatur nach dem Rektifikationsprinzip  
für  $V_0 = 1$ ,  $V_e = q^{\pm 7}$

Spalte des Pascalschen Schemas als ein Trennungsglied aufzufassen ist. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung der Strömung und die Summation über alle  $c_{m,k}$  gibt die Menge an, die bei stationärer Strömung in das  $k$  te Trennungsglied eintreten muß; der für eine stationär arbeitende Trennapparatur nötige Kaskadencharakter der Apparatur geht aus dem Schema klar hervor, und dieses erlaubt für

gegebenen Trennfaktor die Zahl der parallel zu schaltenden Trennelemente zu berechnen. Dabei wird es aber nötig, um auf eine gewünschte Endkonzentration zu kommen, das Dreieckschema bei dieser abzubrechen, und die jeweils erhaltenen Fraktionen aus der weiteren Verarbeitung auszuscheiden. Dies wird erreicht durch Abbrechen des Dreieckschemas der  $\gamma_{m,k}$  bei einem bestimmten Isotopenverhältnis  $q^a$  und  $q^{-n}$ . Dabei ändern sich natürlich die Zahlenkoeffizienten, da alle  $\alpha_k$  für  $k > n$  verschwinden, entsprechend der Tatsache, daß die erhaltenen Fraktionen  $q^k$  und  $q^{-k}$  nicht weiter verarbeitet werden und daher nicht mehr nach der Mitte zurückliefern.

Wir haben oben gesehen, daß, obwohl der Trennvorgang mit endlichem Trennfaktor ein irreversibler Prozeß ist, wir doch zu einer unteren Grenze für den Energiebedarf kommen, wenn wir nur die bei jedem Trennprozeß zu leistende Kompressionsarbeit berücksichtigen. Zur Zeit, solange über das Verhältnis tatsächlich aufgewandter Arbeit zu der anzuwendenden Kompressionsarbeit bei gleichem Trennfaktor d. h. über die Irreversibilitätskoeffizienten wenig bekannt ist, hat es nicht viel Sinn, detaillierte Berechnungen über die verschiedenen Arten der Leitung des Trennvorganges anzustellen. Wir wollen uns daher hier damit begnügen, für den Fall der reinen Destillation und der reinen Rektifikation die Formeln für den Energiebedarf anzugeben. Die für den oben betrachteten Einzeltrennvorgang erforderliche Kompressionsenergie  $w$  ist dabei gegeben durch das von Konzentration und Trennfaktor abhängige Abzweigungsverhältnis  $\alpha_m$  also nach (4) und pro Mol Ausgangsgemisch

$$(25) \quad \frac{w}{R T} = - [\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln (1 - \alpha)].$$

#### 4. Ideales Destillationsprinzip

Hier wurde die Arbeit zur Herstellung von 1 Mol der Konzentration  $V_0 q^m$  berechnet, indem, da die abgetrennte Fraktion bei dieser Art der Leitung des Prozesses ja nicht weiter verarbeitet wird, auch deren Kompressionsarbeit, also der zweite Term in (4) nicht mitgerechnet wurde; dann ergibt sich die geleistete Arbeit  $W$  bei 1 Mol Ausgangsprodukt zu

$$(26) \quad W = - R T \sum_1^m c_i \ln \alpha_i.$$

Die Menge des erhaltenen Endproduktes ist durch  $c_m$  gegeben, so daß die pro Mol Endprodukt des Verhältnisses  $V_0 q^m$  erhaltene Mindestenergie  $E_m$  nach  $m$  Trennungsprozessen gleich

$$(27) \quad \frac{E_m}{R T} = - c_m^{-1} \sum_i^m c_i \ln x_i$$

wird. In Abb. 6 sind für einige Trennfaktoren und  $V_0 = 1$  die Ergebnisse dieser Rechnung gegeben. In den Kurven ist nicht  $m$  variiert, sondern durch Interpolation so gewählt, daß eine gegebene

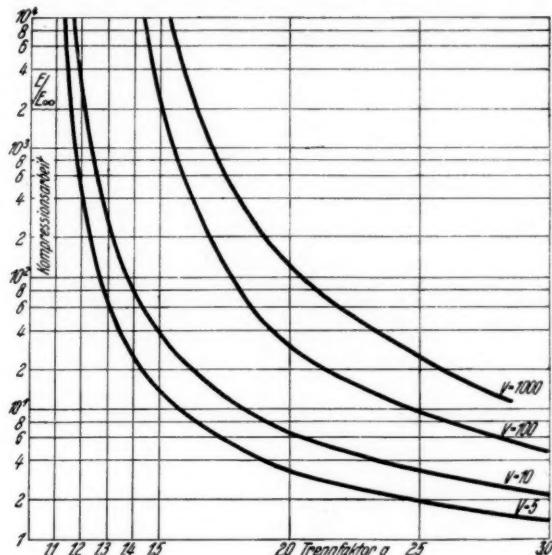


Abb. 6. Kompressionsarbeit  $E$  an der zu gewinnenden Komponente beim reinen Destillationsprinzip, im Verhältnis zur gleichen Größe  $E_\infty$  bei unendlichem Trennfaktor in Abhängigkeit zum Trennfaktor  $q$

Endkonzentration erreicht wird. Als Abszisse ist der Trennfaktor des Einzeltorganges  $q$ , als Ordinate der Energieverbrauch  $E(q)$  an Kompressionsarbeit, gemessen an der rein thermodynamischen Entmischungsarbeit  $E_\infty$  gegeben, die bei unendlichem Trennfaktor zu leisten wäre. Für kleine Trennfaktoren erreicht  $E$  schon sehr hohe Werte, so ist zur Erreichung von 1 Mol der Konzentration 10:1 aus einem Ausgangsgemisch 1:1 mit einem Trennfaktor 1,2 schon der 2000fache Betrag der idealen Entmischungsarbeit nötig.

##### 5. Ideales Rektifikationsprinzip

Auch hier wird durch Berechnung der Koeffizienten  $\gamma_{m,k}$  und damit des Stromes, der jedes Trennungsgebiet zu durchsetzen hat, die gesamte Kompressionsarbeit berechnet und auf die Endmenge

nach  $m = n + 2s$  Trennprozessen, die jedoch nur bis zu  $q^u$  und  $q^{-u}$  durchgeführt werden, bezogen.

Wir wollen uns hier zunächst auf den Fall  $V_0 = 1$  beschränken und durch Entnahme von Endprodukt des Verhältnisses  $V_e = q^u$  und  $q^{-u}$  den Rektifikationsprozeß abgebrochen denken. Die Zahlenkoeffizienten, die bei dieser Art der Leitung des Trennprozesses die Mengen  $c_{m,k}$  an Material des Isotopen-Verhältnisses  $q^k$  bzw.  $q^{-k}$  nach  $m$  Trennprozessen geben, stellen sich in der Form dar

$$(28) \quad c_{m,k} = a_{m,k} \cdot (q+1)^{-m} q^{\frac{m-k}{2}} (q^k + 1)$$

und die  $a_{m,k}$  lassen sich in ein symmetrisch abgebrochenes Pascalsches Dreieckssystem einordnen, wie es für den Fall  $n = 4$  als Beispiel in Tab. 1 dargestellt ist.

Tabelle 1

$a_{m,k}$  für den Anreicherungsprozeß nach dem Rektifikationsprinzip  
für  $V_0 = 1$ ;  $n = 4$ . Endprodukt:  $V = q^4$  und  $V = -4$

$s$	$m$	$k = 4$	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
		0				1				
		1			1		1			
		2			1	2		1		
0	3		1		3		3		1	
0	4	1		4		6		4		1
1	5		4		10		10		4	
1	6	4		14		20		14		4
2	7		14		34		34		14	
2	8	14		48		68		48		14
3	9		48		116		116		48	
3	10	48		164		232		164		48
4	11		164		396		396		164	
4	12	164		560		792		560		164
5	13		560		1352		1352		560	
5	14	560		1912		2704		1912		560
6	15		1912		4616		4616		1912	
6	16	1912		6528		9232		6528		1912
7	17		6528		15760		15760		6528	
7	18	6528		22288		31520		22288		6528

Die Größen  $a_{m,k}$  gehorchen sämtlich der Rekursionsformel

$$a_{s+1} = 4a_s - 2a_{s-1}$$

und lassen sich in der Form darstellen

$$a_{s,k} = F_k (\sqrt{2} + 1)^s + F_k (\sqrt{2} - 1)^s.$$

Für  $m \leq n$  sind die  $a_{m,k}$  mit den Binomialkoeffizienten  $\binom{m}{j}$  identisch (im Dreiecksteil des Schemas) für  $m > n$  (im rechteckigen Teil des Schemas) sind sie durch  $n$  Differenzengleichungen gegeben, die sich aus der Additionsbedingung (22) und der Tatsache ergeben,

daß für  $k > n$  die  $a_k$  verschwinden, d. h. die Randfraktionen nach der Mitte zu kein Trennprodukt mehr abgeben. Ist  $n$  gerade,  $n = 2j$ , oder ungerade  $n = 2j + 1$ , so ergeben sich die  $a_{m,k}$  als Summe von  $j$  Potenzreihen, für  $m = n + 2s$  wird

$$(29) \quad a_{m,k} = \sum_1^j F_i t_i^s,$$

wobei die  $t_i$  Lösungen einer Gleichung  $j$ ten Grades ist.

Zur Berechnung der  $c_{m,k}$  für den Fall der Rektifikation hatten wir uns alle Trennprozesse nacheinander ausgeführt gedacht; um nun bei stationärer Entnahme und Nachlieferung die Dimensionierung der einzelnen Trennungsglieder zu erhalten, d. h. die Mengen  $M_k$ , die ein gegebenes Trennungsglied pro Zeiteinheit durchsetzen, brauchen wir nur zu bedenken, daß eine vertikale Spalte des Schemas ein Trennungsglied bedeutet, die Menge  ${}^sM_{m,k}$  bzw.  ${}^L M_{m,k}$ , die dem  $k$ ten Trennungsglied an schwerem bzw. leichtem Isotop bei stationärer Führung entströmen muß, ist daher gegeben durch die Summe, der nach  $m$  Trennungen durch das  $k$ te Trennungsglied abgegebenen Mengen  $x_{k+1} c_{v,k}$  bzw.  $(1 - x_{k+1}) c_{v,k}$

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} {}^sM_{m,k} = \sum_{v=0}^m x_{k+1} c_{v,k}, \\ {}^L M_{m,k} = \sum_{v=0}^m (1 - x_k) c_{v,k} \end{array} \right.$$

und damit natürlich auch die Menge an schwerem Isotop, die dem  $(k+1)$ ten bzw. an leichtem, die dem  $(k-1)$ ten Glied zuströmt. Die erforderliche Trennungsenergie pro Mol Endprodukt berechnet sich sodann, wenn über alle vorhandenen Glieder das Produkt der durchströmenden Mengen mit der Leistung des Trennungsgliedes summiert wird. Für unseren Fall der Berechnung einer unteren Grenze der Entmischungsarbeit aus dem reversiblen Anteil ist für die Arbeit jedes Trennungsgliedes pro Einheit der abgegebenen Gasmenge wie im Falle der Destillation die Kompressionsarbeit zu setzen, die zu leisten ist, um die abgegebene Menge wieder auf das Ausgangsvolumen zu reduzieren. Diese ist in Einheiten  $R T$  für die „schwere“ bzw. „leichte“ Seite  $-\ln x_k$  bzw.  $-\ln(1 - x_k)$ , und somit folgt die gesamte zur Trennung aufgewandte Energie zu

$$(31) \quad W_m = - \sum_{i=0}^{n-1} M_{m,i} [\ln x_i + \ln(1 - x_i)].$$

Um den Nutzeffekt zu kennen, muß durch die gesamte erzeugte Menge  $\sum_{i=n}^m c_{i,n}$  dividiert werden, so daß die zur Erzeugung von 1 Mol Trennprodukt des Anreicherungsgrades  $q^n$  nötige Energie gleich ist

$$(32) \quad E = \frac{W_m}{\sum_{i=n+2s}^{m-1} c_{i,n}}.$$

Für den Grenzfall  $s \rightarrow \infty$  konvergiert natürlich die erzeugte Menge gegen die Hälfte der Ausgangsmenge. Man sieht, daß dieser Grenzfall der Verarbeitung der gesamten Materialmenge entspricht, also hinsichtlich Materialausnutzung ein Optimum darstellt. Das Minimum des Energieverbrauchs hingegen fällt nicht notwendig mit diesem Optimum der Materialausnutzung zusammen.

Wir wollen jedoch die ausführliche Diskussion des Energieverbrauchs bei der Isotopentrennung nach dem Rektifikationsprinzip einer späteren Arbeit vorbehalten, denn eine Auswertung der Formel (31) für den allgemeinen Fall erscheint im Moment kaum lohnend, solange über die wirklichen Irreversibilitätskoeffizienten, d. h. das Verhältnis der beim einzelnen Trennvorgang der verschiedenen Verfahren wirklich geleisteten Arbeit zu der für den Fall der stationären Strömung berechneten Kompressionsarbeit nur sehr wenig bekannt ist.

#### 6. Minimaler Energiebedarf bei endlichem Trennfaktor

Obwohl weder die „ideale“ Destillation noch die „ideale“ Rektifikation, sondern eine geeignete Kombination von beiden das energetische Optimum darstellt, läßt sich die eingangs gestellte Frage nach einer unteren Grenze der Entmischungsarbeit bei endlichem Trennfaktor nunmehr beantworten. Wie Rechnungen für das Optimum, das natürlich von der Ausgangskonzentration  $V_0$ , der gewünschten Endkonzentration  $V$  und dem Trennfaktor  $q$  abhängt, für einige Spezialfälle zeigen, ist die minimale Entmischungsarbeit, die sich aus den Kompressionsarbeiten berechnet, für nicht zu große Werte von  $m$  von der gleichen Größenordnung, wie wir sie für ideale Destillation und Rektifikation erhielten. Der Energieaufwand bei einer beliebigen Trennmethode mit endlichem Trennfaktor  $q$  muß also nicht nur wegen der Tatsache, daß sich die Trennung nicht reversibel führen läßt, sehr groß, für hinreichend kleinen Trennfaktor und hinreichenden Reinheitsgrad des Endproduktes sogar unendlich werden, sondern auch weil der reversible Anteil der Trennarbeit, der beim thermodynamischen Idealversuch außerordentlich gering

ist, sehr große Werte erreichen kann. Dies kommt dadurch, daß, um mit endlichem Trennfaktor zu trennen, ein sehr großer Teil des Gemisches dauernd im Kreise gepumpt wird.

#### 7. Tatsächlicher Energieverbrauch bei der Isotopentrennung nach verschiedenen Verfahren

In diesem letzten Abschnitt soll eine kurze Übersicht über den faktischen Energiebedarf bei der Isotopentrennung gemacht werden, um eine Übersicht über den Nutzeffekt der verschiedenen Verfahren zu erhalten. Die dabei in der Literatur zur Verfügung stehenden Angaben sind bisher sehr dürftig, doch da es hierbei nur darauf ankommt, die ungefähre Größenordnung des Energiebedarfs zu erhalten, genügte es in vielen Fällen, plausible Annahmen zu machen und die Größenordnung auf Grund der Angaben der Originalarbeiten zu berechnen. Selbstverständlich erheben daher die hier gemachten Angaben weder Anspruch auf Genauigkeit, noch auf Vollständigkeit. Dabei ist grundsätzlich davon ausgegangen, den *prinzipiellen* Energiebedarf anzugeben, da es sich um einen Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Verfahren handelt, also z. B. die Energie zum Umlauf von Kühlwasser bei den Hertzschen Verfahren, den Energieverlust durch Strahlung beim Clusius-Dickel-Rohr nicht voll mitzurechnen, da im ersten Falle prinzipiell Luftkühlung der Pumpen, im letzten spiegelnde Wände des Außenrohrs vorgesehen sein könnten, ohne die Wirkungsweise zu beeinträchtigen. Ferner wurde nach Möglichkeit der minimale Energiebedarf eingesetzt. Es ist bequem dabei, den Energiebedarf in dem in der Atomphysik üblichen Maß, nämlich Elektronvolt, pro Molekül des erzeugten Trennpunktes, auszudrücken, daß das zu gewinnende Isotop angereichert enthält. Zum Vergleich mit anderen üblichen Energiemaßen seien hier die Umrechnungskoeffizienten angegeben.

$$\begin{aligned} 1 \text{ kWh/Mol} &= 860,4 \text{ Kal/Mol} = 36,91 \text{ eV,} \\ 1,162 \cdot 10^{-3} \text{ kWh/Mol} &= 1 \text{ Kal/Mol} = 4,290 \cdot 10^{-2} \text{ eV,} \\ 2,709 \cdot 10^{-2} \text{ kWh/Mol} &= 23,31 \text{ Kal/Mol} = 1 \text{ eV.} \end{aligned}$$

In der folgenden Tab. 2 ist der Energieverbrauch für verschiedene Trennverfahren pro Mol Trennprodukt zusammen mit dem Verhältnis zum Hauptisotop zu Beginn und am Ende der Trennung  $V_o$  und  $V_e$  und dem angewandten Trennfaktor des einzelnen Trennungsgliedes gegeben, ferner die reversible Entmischungsarbeit in Einheiten  $RT$  und der thermodynamische Nutzeffekt für  $t = 300^\circ \text{ K}$ . In der letzten Spalte ist in einigen Fällen die bei einer wiederholten fraktionierten Destillation zu leistende Kompressionsarbeit für gleiches  $V_o$ ,  $V_e$  und  $q$  angegeben.

Tabelle 2

Verfahren	q	Isotopenverhältnis		Energieverbrauch pro Mol Trennprodukt in kWh	reversibl. Entmischungsarbeit, in eV	thermodynam. Nutzeffekt bei 300° K	Kompressionsarbeit, b. Vielfach-Destillat. in eV	Bemerkungen
		vor der Trennung $V_a$	nach der Trennung $V_e$					
Elektrolyse	~ 5	D <sup>2</sup>	2 · 10 <sup>-4</sup>	~ 98	1,8 · 10 <sup>4</sup> 0,66 · 10 <sup>6</sup>	8,5 · 10 <sup>-1</sup>	3,3 · 10 <sup>-6</sup>	Schätzung nach (3), (4) ohne Rückgewinnung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs
Hertz I	1,09	Ne <sup>33</sup>	0,108	0,8	1,1 · 10 <sup>5</sup> 4,1 · 10 <sup>6</sup>	3,3 · 0,84 · 10 <sup>-1</sup>	2,0 · 10 <sup>-8</sup>	(5) Heizleistung pro Pumpe zu 200 W geschätzt
Hertz I	~ 1,3	D <sup>4</sup>	0,001	< 100	1,7 · 10 <sup>6</sup> 0,64 · 10 <sup>9</sup>	6,9 · 1,76 · 10 <sup>-1</sup>	2,8 · 10 <sup>-9</sup>	(6) Heizleistung pro Pumpe zu 200 W geschätzt
Hertz II	1,2	Ne <sup>33</sup>	0,108	~ 700	1,1 · 10 <sup>6</sup> 4	10 <sup>7</sup> 3,3 · 0,84 · 10 <sup>-1</sup>	2,1 · 10 <sup>-9</sup>	(7) Heizleistung pro Pumpe zu 200 W geschätzt
Hertz II	1,5	Ar <sup>36</sup>	3	· 10 <sup>-3</sup> 0,95 · 10 <sup>-1</sup>	0,74 · 10 <sup>4</sup> 2,7	10 <sup>8</sup> 5,8 · 1,48 · 10 <sup>-1</sup>	0,55 · 10 <sup>-9</sup>	(8) Heizleistung pro Pumpe zu 200 W geschätzt
Hertz II	1,22	Ar <sup>38</sup>	0,6 · 10 <sup>-3</sup>	0,6 · 10 <sup>-3</sup> 0,74 · 10 <sup>3</sup>	2,7 · 10 <sup>8</sup> 7,4 · 10 <sup>8</sup>	1,89 · 10 <sup>-1</sup> 0,7 · 10 <sup>-9</sup>	(7) Heizleistung pro Pumpe zu 200 W geschätzt	
Verdampfung	1,058	Ne <sup>33</sup>	0,108	0,4	4 · 10 <sup>4</sup> 1,44 · 10 <sup>8</sup>	3,3 · 0,56 · 10 <sup>-2</sup>	3,9 · 10 <sup>-8</sup>	Energiebedarf pro Liter flüssig H <sub>2</sub> zu 3 kWh angenommen, vgl. (3), (10), (11)
Urey Austauschreakt.	~ 1,022	N	3,8 · 10 <sup>-3</sup>	2,56 · 10 <sup>-2</sup>	—	—	8,65	(12) faktischen Energieverbrauch (14), (15)
Clausius-Dickel	1,022	Cl <sup>35</sup>	3,17	22,1	0,54 · 10 <sup>3</sup> 2	10 <sup>6</sup> 0,7	1,79 · 10 <sup>-2</sup> 0,9 · 10 <sup>-8</sup>	(13) faktischen Energieverbrauch (14), (15)
Clausius-Dickel	0,316	Cl <sup>37</sup>	0,316	166	1,7 · 10 <sup>6</sup> 0,6 · 10 <sup>7</sup>	2,2 · 0,56 · 10 <sup>-1</sup>	0,9 · 10 <sup>-8</sup>	
Clausius-Dickel	1,038	Ne <sup>30</sup>	9,00	500	1,44 · 10 <sup>4</sup> 0,58 · 10 <sup>6</sup>	0,36 · 0,92 · 10 <sup>-2</sup>	1,6 · 10 <sup>-8</sup>	
Clausius-Dickel	1,038	Ne <sup>32</sup>	0,108	332	3,63 · 10 <sup>4</sup> 1,34 · 10 <sup>6</sup>	0,84 · 10 <sup>-1</sup>	0,63 · 10 <sup>-7</sup>	
Clausius-Dickel	1,14	C <sup>18</sup>	1,09 · 10 <sup>-3</sup>	23,5	2,12 · 10 <sup>4</sup> 0,78 · 10 <sup>6</sup>	4,5 · 1,12 · 10 <sup>-1</sup>	1,4 · 10 <sup>-7</sup>	
Ultrazentrifuge	1,025	Cl <sup>37</sup>	0,316	0,324	1,96 · 10 <sup>3</sup> 2,2 · 10 <sup>6</sup>	0,56 · 10 <sup>-1</sup>	0,8 · 10 <sup>-8</sup>	Rechenbeispiel von Furry, Jones, Ousager: (16) Annahme spiegelnder Wände
Ultrazentrifuge	1,025	C <sup>31</sup>	0,316	0,404	2 · 10 <sup>3</sup> 0,73 · 10 <sup>6</sup>	2,2 · 0,56 · 10 <sup>-1</sup>	0,8 · 10 <sup>-8</sup>	Leistung zu ~ 1500 W aufgenommen (17) 3121 Luft-N.T.P., min, 3 Atm.

Die hier folgende Arbeit ist für nicht zu große Werte von  $m$

$$m = \frac{\ln V_e - \ln V_a}{\ln q},$$

von der Größenordnung der zu erwartenden minimalen Entmischungsarbeit. In anderen Fällen müßte die Formel für das Rektifikationsprinzip angewandt werden. Die Anwendung dieser Formel für große Werte von  $m$  macht aber erhebliche Schwierigkeiten und soll zusammen mit einer Diskussion der Irreversibilitätsfaktoren später behandelt werden. In der Hauptsache handelt es sich hier darum, zu zeigen, daß der geringe Nutzeffekt der verschiedenen Trennfaktoren notwendig durch die Tatsache der kleinen Trennfaktoren bedingt ist.

Energetisch am günstigsten scheint bisher vor allen Verfahren die Ultrazentrifuge, doch erlaubt diese bisher nur sehr geringen Transport und solange auf sie nicht das Vervielfachungsprinzip verwandt wird, ergibt sie nur sehr kleine Anreicherungsgrade, wodurch eben der gute Nutzeffekt bedingt wird. Mit erhöhtem Trennfaktor des Einzeltorgangs, d. h. erhöhter Umfangsgeschwindigkeit sinkt aber der Transport sehr erheblich ab. Am günstigsten scheint daher hinsichtlich des Transports noch das Clusius-Dickelsche Trennrohr. Der Energieverbrauch hierfür ist von Ferry, Jones und Onsager<sup>16)</sup> berechnet und gibt die Größenordnung der experimentell erhaltenen Werte.

Ein Wort der besonderen Behandlung muß dem Energieverbrauch beim Massenspektographen gewidmet werden. Hier ist im Prinzip  $q$  gleich unendlich oder jedenfalls  $q \gg 1$ , dementsprechend der Energiebedarf prinzipiell ziemlich klein. Da die zur Aufrechterhaltung des Magnetfeldes nötige Energie sich durch Anwendung von hinreichend viel Kupfer und Eisen beliebig herabdrücken bzw. durch Anwendung permanenter Magnete ganz zum Verschwinden bringen läßt, setzt sich der prinzipielle Energiebedarf aus der Beschleunigungsarbeit und der zur Erzeugung der Ionen nötigen Arbeit zusammen. Zur Erzeugung von 1 Mol eines Isotops ist bei Verwendung einfacher geladener Ionen eine Strommenge von 26,8 Amp. erforderlich, ist also  $U$  die Beschleunigungsspannung, und der Nutzeffekt der Ionenquelle in kV ( $\eta$  wird normalerweise in Watt/mAmp. fokussierten Ionenstroms, d. h. ebenfalls in kV gegeben, so ist der Energieaufwand in eV

$$E_{\text{eV}} = s^{-1} \cdot z \cdot (U + \eta)_{\text{kV}} \cdot 10^3,$$

wo  $s$  die Konzentration des gewünschten Isotops und  $z$  die Ladung der Ionen ist. Daß der Energiebedarf tatsächlich verhältnismäßig hohe Werte annimmt, liegt nur an der großen Beschleunigungsspannung,

die angewandt wird, um hinreichende Fokussierung bei den gegebenen Apparatedimensionen zu erreichen, vor allem um die Raumladungswirkung des Ionenstrahls aufzuheben. Doch läßt sich dieser Energieaufwand nach einem gemeinsam mit M. von Ardenne entwickelten Arbeitsprinzip vermeiden und ist daher nicht notwendig, wie bei den anderen Verfahren, mit der Trennung verknüpft.

Zum Schluß möchte ich den Herren Prof. v. Laue, Dr. Meixner und Dr. Möglich für mehrere anregende Diskussionen und den Herren Prof. Clusius, Dr. Walcher und Dr. Waldmann für zahlreiche Auskünfte meinen herzlichsten Dank aussprechen. Für die Anregung zum Thema dieser Arbeit und deren Ermöglichung danke ich Herrn M. v. Ardenne.

#### Literaturverzeichnis

- 1) W. Walcher, Isotopentrennung, Erg. d. ex. Naturw. **18**. S. 156. 1939; vgl. dort auch weitere Literaturangaben.
- 2) Vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik **S. 214**.
- 3) L. Farkas, Naturw. **22**. S. 621. 1934.
- 4) P. Goldfinger u. L. Scheepers, Journ. Chim. phys. **31**. S. 628. 1934.
- 5) G. Hertz, Ztschr. f. Phys. **79**. S. 108. 1932.
- 6) H. Harmsen, G. Hertz u. W. Schütze, Ztschr. f. Phys. **90**. S. 703. 1934.
- 7) H. Barwich, Ztschr. f. Phys. **100**. S. 166. 1936.
- 8) H. Barwich u. W. Schütze, Ztschr. f. Phys. **105**. S. 395. 1937.
- 9) W. Meissner, Hdb. d. Phys. Bd. 11. S. 319.
- 10) W. H. Keesom, van Dijk u. J. Haantjes, Physica **1**. S. 1109. 1933/34.
- 11) W. H. Keesom, van Dijk u. J. Haantjes, Physica **2**. S. 981. 1935.
- 12) H. G. Thode u. H. C. Urey, Journ. chem. Phys. **7**. S. 34. 1939.
- 13) K. Clusius u. G. Dickel, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **44**. S. 397. 1939.
- 14) K. Clusius u. G. Dickel, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **48**. S. 50. 1940.
- 15) K. Clusius u. G. Dickel, Naturw. **28**. S. 461. 1940.
- 16) W. H. Furry, R. Clark Jones u. L. Onsager, Phys. Rev. **55**. S. 1083. 1939.
- 17) J. W. Beams u. C. Skarstrom, Phys. Rev. **56**. S. 266. 1939.
- 18) L. H. Rumbough u. L. R. Hafstad, Phys. Rev. **50**. S. 681. 1936.
- 19) W. R. Smythe u. A. Hemmendinger, Phys. Rev. **51**. S. 178. 1937.
- 20) W. Walcher, Ztschr. f. Phys. **108**. S. 376. 1938.

Berlin-Lichterfelde-Ost, Juli 1941.

***Dielektrisches Verhalten inhomogener Stoffe,  
insbesondere biologischer Körper,  
bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen\****

**Von H. Schwan**

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.)

(Mit 10 Abbildungen)

**Einleitung**

Zur Aufklärung der Wirkung hochfrequenter Ströme auf biologische Objekte ist die Kenntnis der elektrischen Konstanten der durchfluteten Gewebe erforderlich. Da das in der physiologischen Literatur in dieser Richtung bisher vorliegende Material unzureichend war, wurden in der neueren Zeit systematische Bestimmungen der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante biologischer Gewebe, wie Muskel, Gehirn, Leber, Milz, Blut usw. bei hoch- und niederfrequenten Wechselströmen von Rajewsky und seinen Mitarbeitern durchgeführt<sup>1)</sup>. Wesentliche Beiträge haben ferner die Arbeiten von Esau und Kebbel, Osswald, Pätzold sowie Fricke und Curtis, Cole u. a. geliefert [zusammenfassende Literaturübersicht bei Rajewsky<sup>1)</sup>]. Dabei war die Genauigkeit der Messungen mit einigen Prozent Fehlerschwankung vollkommen ausreichend, um die grundlegenden Fragestellungen bei der medizinischen Anwendung der Hochfrequenzströme in der Kurzwellentherapie und Diathermie zu klären. Es hat sich bei diesen Untersuchungen gezeigt, daß es auf verschiedene Weise möglich ist, den Leitungsmechanismus im biologischen Medium, insbesondere die beobachtete Wellenlängenabhängigkeit der elektrischen Konstanten zu erklären. Mit großer Wahrscheinlichkeit bedingt einer der beiden im folgenden behandelten Mechanismen die Stromleitung: Einmal können durch Inhomogenitäten bedingte Aufladungsströme im Dielektrikum im Sinne der Maxwell-Wagnerschen Theorie<sup>2)</sup> die Ursache der Abhängigkeit von der Wellenlänge sein, es kann aber auch die Existenz polarer Moleküle eine befriedigende Darstellung der beobachteten Erscheinungen geben gemäß der von P. Debye<sup>3)</sup> entwickelten Theorie. Mit der Anwendung dieser beiden Mechanismen auf das biologische Objekt erhob sich die Frage nach einer Entscheidung für die eine

\* D 30 (gekürzt).

oder andere Möglichkeit. Die vorliegende Arbeit zeigt, in welcher Weise diese Entscheidung herbeigeführt werden kann. Die weiteren Erklärungsmöglichkeiten, so die von W. O. Schumann<sup>4)</sup> und P. Böning<sup>5)</sup> entwickelten Theorien, werden in dieser Arbeit nicht berührt. Ihre Heranziehung würde notwendig werden, wenn die aus den beiden obengenannten Theorien sich ergebenden Konsequenzen mit dem Experiment nicht zu vereinen wären.

Darüber hinaus hat vorliegende Arbeit noch ein allgemeineres Ziel. Ebenso wie biologische Objekte besitzen feste und flüssige Substanzen, u. a. technische Isolierstoffe bekanntlich die Eigenschaft der Wellenlängenabhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit  $\alpha$  und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ . Dem Studium dieser Erscheinungen ist eine große Zahl von Arbeiten gewidmet. O. Blüh<sup>6)</sup>, W. Ziegler<sup>7)</sup> und W. O. Schumann<sup>8)</sup> haben über diese Untersuchungen und ihre Bedeutung berichtet. Nachdem man zunächst die Annahme von Inhomogenitäten zur Erklärung der anomalen Dispersion technischer Isolierstoffe heranzog, hat Kitchin<sup>9)</sup> als erster die Möglichkeit des Bestehens polarer Effekte erörtert. Kirch<sup>10)</sup> hat darauf hingewiesen, daß der Temperaturgang der Zähigkeit und die mit zunehmender Temperatur wachsende Störung der Dipolausrichtung dazu führen muß, daß die DK fester Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum besitzt. Nach Wagners Theorie kann das nicht der Fall sein, so daß hier die Möglichkeit einer Unterscheidung liegt. So ist z. B. das Verhalten von Harzen nur durch Annahme polarer Eigenschaften zu verstehen. Eine Entscheidung hat man auch durch Reinigung der zu prüfenden Substanzen herbeizuführen versucht. Denn verschwindet nach Beseitigung von Inhomogenitäten der anomale Effekt nicht, so muß auf polare Eigenschaften als Ursache geschlossen werden. So hat H. Rieche<sup>11)</sup> bei Transformatorenöl gearbeitet. Doch kann das Reinigungsverfahren allein keine absolute Beweiskraft besitzen, da eine restlose Reinigung nur schwer mit Sicherheit behauptet werden kann und nach R. W. Sillars<sup>12)</sup> Untersuchungen an Wachs mit Wassereinschlüssen in Haarrissen bereits kleine Mengen verunreinigender Substanzen sich auswirken. Da aber in zahlreichen Fällen, so z. B. durch F. H. Müller<sup>13)</sup> bei Kautschuk und W. Jackson bei Paraffinwachsgemischen<sup>14)</sup> das Vorliegen polarer Effekte erhärtet ist, besteht die von Kirch<sup>10)</sup> aufgestellte Forderung nach weiteren entscheidenden Untersuchungen zu Recht. P. O. Schupp<sup>15)</sup> hat sich mit einem systematischen Vergleich der beiden Theorien befaßt und darauf hingewiesen, daß eine Untersuchung des Frequenzganges keine Klärung bringen kann, da eine formale Identität zwischen

den aus beiden Theorien folgenden Gleichungen besteht. Nach ihm ist jedoch eine Entscheidung durch Eingriff in den Molekülbau sicher zu erzielen. Weiterhin hat P. O. Schupp gezeigt, daß das Verlustwinkelmaximum, das die Frequenzuntersuchung liefert, nach Debye von der Zähigkeit des Lösungsmittels, nach Wagner aber von der Leitfähigkeit des Inneren der Inhomogenitäten abhängig ist. Nun wird es sicher oft schwer sein, die Leitfähigkeit der Inhomogenitäten zu ändern. Ebenso bedingt die Variation der Zähigkeit des Lösungsmittels, etwa mittels Ersatz durch andere unpolare Lösungen, Schwierigkeiten, da bei einem solchen Austausch die Inhomogenitäten ihrer Zahl nach leicht verändert und beeinflußt werden. Eine Veränderung der Zähigkeit durch Variieren der Temperatur vermeidet dies, hat aber den Nachteil, daß die Leitfähigkeit der Inhomogenitäten dabei mit verändert wird. Sind Leitfähigkeit und Zähigkeit jedoch nicht gleich temperaturabhängig, so besteht die Möglichkeit, bei Kenntnis der zu fordernden Abhängigkeit des Verlustfaktormaximums von der Zähigkeit bzw. Leitfähigkeit zu einer Entscheidung zu kommen. Dies wird u. a. in vorliegender Arbeit untersucht werden.

Aus Vorstehendem ersieht man, daß die bisher vorliegenden Ansätze hinsichtlich des Problems der Entscheidung, ob polare oder Inhomogenitätseffekte die beobachtete anomale Dispersion bedingen, nur qualitativer Natur sind. Der größte Teil der angegebenen Kriterien erfordert überdies Eingriffe in das Dielektrikum. Lediglich das durch die Wagnersche Auffassung unerklärliche Temperaturmaximum der DK, das polare Dielektrika bedingen, macht hier eine Ausnahme. Doch versagt dieses Kriterium ebenfalls, wenn infolge kleiner Dipolmomente nur ein geringes Absinken der DK mit der Temperatur vorliegt. Aus alledem ergibt sich die Forderung nach Gesetzmäßigkeiten, die quantitative Aussagen ermöglichen und mit Sicherheit eine Diskrepanz zwischen dem polaren und inhomogenen Fall schaffen, die hinreichend größer als die heute zur Verfügung stehende Meßgenauigkeit ist. Unter diesem Gesichtspunkt sollen in vorliegender Arbeit an dem Modell der innen mit leitender Substanz gefüllten Hohlkugel der Temperaturgang von DK und Leitfähigkeit quantitativ erörtert und eine Reihe leicht nachprüfbarer Gesetzmäßigkeiten zusammengestellt werden.

#### Vergleich der Wagner-Dänzerschen und Debyeschen Theorie

Die speziell zur Erklärung der Dispersionserscheinungen von Isolierstoffen von K. W. Wagner entwickelte Theorie erfuhr 1934

durch H. Dänzer ihre Anwendung auf biologische Objekte<sup>16)</sup>. Zu besonders weitgehenden Konsequenzen kommt H. Dänzer in Hinblick auf das elektrische Verhalten des Blutes. Der Grund dafür liegt darin, daß Blut ein relativ einfach aufgebautes System in physikalischer Beziehung ist und daher mathematisch leichter erfaßt werden kann. In grober, aber für die Theorie hinreichender Näherung wird dabei ein Blutkörperchen als dünne, kugelrunde Membran angesehen, die innen von einer leitenden Flüssigkeit erfüllt ist. Die Übereinstimmung der theoretischen Erwartungen bezüglich der Dispersionskurve mit dem Experiment war gut [Dänzer<sup>17)</sup>, Graul<sup>18)</sup>]. Eine geringe Verflachung der experimentell gewonnenen Kurve gegenüber der theoretischen Erwartung wird erklärt durch das Auftreten mehrerer Zeitkonstanten infolge der nicht exakt übereinstimmenden Größe der verschiedenen Blutkörperchen. Von anderen Autoren<sup>19)</sup> durchgeführte Rechnungen, die sich der wahren Gestalt der Blutkörperchen noch besser anpaßten, ergaben ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Schon vor Dänzer hat H. Schaefer<sup>20)</sup> die von ihm festgestellte Dispersion der Leitfähigkeit des Blutes im Kurzwellengebiet prinzipiell erklärt: Bei niedrigen Frequenzen kann der Strom nur durch das die Blutkörperchen umgebende Serum seinen Weg finden, bei genügend hoher Frequenz indessen kann der hochfrequente Wechselstrom außerdem die Hülle der Blutkörperchen kapazitiv überbrücken und das Innere an der Stromleitung beteiligen, der Leitwert erscheint also vergrößert. Diese Erklärung ist im Einklang mit der Wagnerschen Theorie, die die Ladungen auf den Grenzflächen berücksichtigt.

Die exakte Berechnung Dänzers ergab

$$(1) \quad \chi = \chi_0 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi T} \cdot \frac{\omega^2 T^2}{1 + \omega^2 T^2},$$

$$(2) \quad \epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 T^2}.$$

( $\chi_0$  Niederfrequenzleitfähigkeit,  $\epsilon_0$  Niederfrequenz-DK,  $\omega$  Kreisfrequenz,  $\epsilon_\infty$  DK im höchsten Gebiet.)

Für die von Wagner eingeführte Zeitkonstante  $T$ , die angibt, mit welcher Geschwindigkeit die Aufladeströme im Dielektrikum abklingen, folgt unter der Annahme, daß die Leitwerte des die Blutkörperchen umgebenden Serums und des Inneren ungefähr übereinstimmen:

$$(3) \quad T = \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{\epsilon_H}{\chi_S} \cdot \frac{R}{d}.$$

( $\epsilon_H$  DK der Hülle,  $\kappa_s$  im untersuchten Bereich frequenzunabhängig anzunehmende Leitfähigkeit des Zellinhaltes und des Dispersionsmittels,  $R$  Radius der Blutkörperchen,  $d$  Dicke der Membran.)  $\epsilon_x$  und  $\epsilon_0$  sind verknüpft durch

$$(4) \quad \epsilon_0 = (1 + K) \cdot \epsilon_x$$

mit der ebenfalls von K. W. Wagner eingeführten „Nachwirkungskonstanten“

$$(5) \quad K = \frac{9}{4} p \frac{\epsilon_H}{\epsilon_x} \cdot \frac{R}{d}.$$

Das Verhältnis der Zellvolumina zum Gesamtvolumen  $p$  genügt

$$(6) \quad \kappa_0 = \kappa_s \frac{1 - p}{1 + \frac{p}{2}}.$$

Bei der Ableitung dieser Formeln ist vorausgesetzt, daß die Abstände der Blutkörperchen voneinander so groß sind, daß der durch eine Zelle bedingte Feldverlauf nicht wesentlich durch benachbarte gestört wird. Die Formel (6) gestattet eine experimentelle Nachprüfung, da  $p$  durch die in der Medizin gebräuchliche mikroskopische Zählung von Blutkörperchen erfaßbar ist und die Leitfähigkeiten  $\kappa_0$  und  $\kappa_s$  in einer Niederfrequenzbrücke meßbar sind. Über die von uns in dieser Weise vorgenommene Prüfung soll an anderer Stelle berichtet werden<sup>21)</sup>. Sie ergab eine Bestätigung von (6) bis zu  $p \sim 50\%$ . Es sei jedoch an dieser Stelle bemerkt, daß bereits 1925 Fricke und Morse<sup>22)</sup> die Formel (6) an Ölemulsionen bis zu  $p = 62\%$  verifiziert haben. Bei normalem Blut mit  $p \sim 1/3$  ist also ein Assoziationsfehler nicht wahrnehmbar.

Die Gedankengänge von P. Debye können ebenfalls die beobachtete Dispersion erklären. Nach Debye unterscheiden wir zwei Arten von Molekülen: 1. Die Moleküle sind „polar“, d. h. positiver und negativer elektrischer Schwerpunkt der Moleküle fallen räumlich nicht zusammen, jedes Molekül ist elektrisch einem Dipol gleichwertig. Ein solcher Dipol wird charakterisiert durch sein Dipolmoment  $e \cdot d$ , wobei  $e$  die Ladung eines Schwerpunktes und  $d$  den Abstand der Schwerpunkte bedeutet. Polare Moleküle werden durch ein elektrisches Feld ausgerichtet. Infolge der Wärmebewegung der Moleküle kann diese Ausrichtung nicht zeitlos schnell erfolgen, bei zunehmender Frequenz wird die Ausrichtung also nicht mehr so stark in Erscheinung treten. Da nun die DK proportional der Zahl der ausgerichteten Moleküle ist, muß bei hoher Frequenz wie bei K. W. Wagner die DK abnehmen. Die bei höheren Frequenzen erfolgende Molekülausrichtung ist mit einer größeren Wärmeentwicklung verbunden als bei Niederfrequenz, da die Moleküle in der Zeiteinheit öfter gewendet werden. Das elektrische Feld hat also Arbeit zu leisten. Formal wird man dem gerecht, indem man die Wärme in einem mit zunehmender Frequenz abnehmendem Widerstand parallel zum Dielektrikum erzeugt denkt. 2. Die Moleküle sind nicht polar, positiver und negativer elektrischer Schwerpunkt decken sich. Werden diese Moleküle in ein elek-

trisches Feld gebracht, so werden momentan in Feldrichtung positiver und negativer Schwerpunkt getrennt. Die so bedingte „Deformationspolarisation“ bewirkt ebenso wie die „Dipolpolarisation“ eine DK, die größer als 1 ist. Sie folgt trägeheitslos dem Feld und ist nicht mit Wärmeentwicklung verbunden. Sie kann daher nicht zur Deutung der Dispersionserscheinungen herangezogen werden.

Nach Debye folgt quantitativ [1], 3. Kap.]

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{4\pi\tau} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Die Formeln (1) und (2) stimmen also mit den von Debye angegebenen Resultaten überein, wenn  $T$  durch Größe  $\tau$  ersetzt wird.  $\tau$  ist mit der Relaxationszeit  $\tau'$  verbunden durch

$$(7) \quad \tau = \tau' \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_{\infty} + 2}.$$

Für  $\tau'$  gilt nach Debye

$$(8) \quad \tau' = \frac{\xi}{2kT_0}.$$

( $\xi$  innere Reibung,  $k$  Boltzmannkonstante,  $T_0$  Absoluttemperatur)

Da  $T$  bzw.  $\tau$  wellenlängenunabhängig sind, kann eine Untersuchung des Frequenzgangs von  $\epsilon$  und  $\kappa$  nicht für die eine oder andere Theorie entscheiden. Es soll nun zunächst untersucht werden, welches die Temperaturabhängigkeit der Größen  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_{\infty}$ ,  $T$  und  $\tau$  ist und dann festgestellt werden, wie  $\kappa$  und  $\epsilon$  nach den beiden Theorien temperaturabhängig sein müssen.

#### Temperaturabhängigkeit von $\epsilon_0$ , $\epsilon_{\infty}$ , $T$ und $\tau$

Nach Danielli<sup>25)</sup> kann  $\epsilon_H = 3$  gesetzt werden. Infolge dieses niedrigen Wertes ist nicht anzunehmen, daß  $\epsilon_H$  durch polare Moleküle bedingt ist. Wir werden daher, da die Deformationspolarisation nicht polarer Moleküle temperaturunabhängig ist,  $\epsilon_H$  als nicht abhängig von der Temperatur ansetzen. Die DK des Serums ist mit  $\epsilon_{\infty}$  identisch, da bei hinreichend hoher Frequenz die Hüllen der Blutkörperchen keinen Einfluß auf die Stromverteilung besitzen und wegen ihrer vernachlässigbaren Dicke die gesamte DK nicht beeinflussen. Nach Messungen von K. Osswald<sup>26)</sup> ist anzunehmen, daß  $\epsilon_{\infty}$  und damit auch die Serum-DK temperaturunabhängig sind. Denn während bei einer Wellenlänge von 12 m von Osswald noch eine Zunahme der DK von Blut von 120 bei 20° auf 140 bei 37° gefunden wurde, ergab sich bei 3 m für  $\epsilon$  bei 20° 73 und bei 37° 74, also praktisch Konstanz. Osswald teilt auch DK-Werte für Serum mit. Wie aus Tab. 1 zu ersehen, ist ein Temperatur-

Tabelle 1  
DK von Blut und Serum nach K. Osswald

	3 m	6 m	12 m	
20°	73	86	120	} Blut
37°	74	89	140	
20°	—	82	—	} Serum
37°	—	76	—	

gang der Serum-DK nicht gesichert, da Osswald mit einer Genauigkeit gearbeitet hat, die  $\pm 6\%$  Fehler maximal zuläßt. Die Werte Osswalds stimmen annähernd mit von R. Fürth<sup>24)</sup> mitgeteilten Resultaten überein. Dieser Autor fand bei 76 cm Wellenlänge für Menschenserum eine DK von  $85,5 \pm 0,5$  und für Pferde-, Meerschweinchen- und Diphtherieheilserum  $85,0 \pm 0,5$ . Da nach Osswald (Tab. 1!) die DK von Serum mit der des Blutes bei 3 m ungefähr übereinstimmt, erfährt die von uns theoretisch geforderte Gleichheit eine experimentelle Bestätigung. Mit  $\epsilon_{\infty}$  und  $\epsilon_H$  ist nach Formel (5) auch die Wagnersche Nachwirkungskonstante  $K$  und damit wiederum bei Annahme des inhomogenen Mechanismus nach (4)  $\epsilon_0$  temperaturunabhängig.

Nach Debye setzt sich die Gesamtpolarisation aus der Dipolpolarisation und der Deformationspolarisation zusammen. Da die Ausrichtung der Dipole bei zunehmender Temperatur eine steigende Störung erfährt, muß die DK abnehmen. Während also  $\epsilon_{\infty}$  sowohl bei Vorliegen des Debyeschen als auch Inhomogenitätseffektes temperaturunabhängig ist, verhält sich  $\epsilon_0$ , wie schon oben bemerkt, verschieden: Nach der Wagnerschen Theorie ist Konstanz, nach Debye ein Absinken mit steigender Temperatur zu erwarten.

Die Formeln (4) und (5) gestatten uns die Größenordnung von  $\epsilon_0$  bei Gültigkeit der Wagnerschen Theorie abzuschätzen. Es ist nämlich nach diesen Formeln

$$(11) \quad \epsilon_0 = \epsilon_{\infty} + \frac{9}{4} p \epsilon_H \frac{R}{d}.$$

Nimmt man mit Danielli<sup>25)</sup> eine Hülle-DK  $\epsilon_H = 3$  an und setzt auf Grund der Ergebnisse von Fricke<sup>26)</sup>, wie von Rajewsky<sup>1)</sup> dargelegt,  $\frac{R}{d} \sim 1000$ , so folgt

$$(12) \quad \epsilon_0 = \epsilon_{\infty} + 6750 \cdot p.$$

Danach kann  $\epsilon_0$  sehr große Werte, mit steigendem  $p$  bis zu etwa 6800, annehmen. Diese hohen DK-Werte stehen in Übereinstimmung

mit der von Osswald im Ultrakurzwellenbereich festgestellten DK-Zunahme (Tab. 1!). Sie sind nicht ungewöhnlich, wie die von Stachowiack<sup>27)</sup>, Fricke und Curtis<sup>28)</sup> bei niedrigen Frequenzen an anderen Substanzen gemessenen sehr großen DK-Werte von bis zu 18000 bzw. 40000 zeigen. Eine Extrapolation der Messungen von Osswald mit Hilfe der Gl.(2) in das Gebiet kleiner Frequenzen ist nicht statthaft, da die Fehlerbreite zu groß und der Frequenzumfang von 3—12 m Wellenlänge im Vergleich zum Umfang des Dispersionsgebietes zu klein sind, um auch nur die Größenordnung von  $\epsilon_0$  abschätzen zu können. Benutzen wir aber noch den Umstand, daß nach Dänzer<sup>17)</sup> der Wendepunkt der Dispersionskurve von  $\chi$  für 20° C bei etwa  $3 \cdot 10^6$  Hz liegt, so kommen wir mit nur zwei Werten von Osswald aus; die Extrapolation läßt sich also besser durchführen. Denn für die Dispersionsfrequenz  $\omega_D$  von  $\chi$  und  $\epsilon$ , die dem Wendepunkt der Dispersionskurven zugeordnet ist, folgt aus (1) oder auch (2) durch zweimaliges Differenzieren die Beziehung

$$(13) \quad \omega_D \cdot T = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Die Zeitkonstante bei Zimmertemperatur ergibt sich also zu  $T \sim 3 \cdot 10^{-8}$  sec. Setzen wir mit Osswald  $\epsilon_\infty = 73$  und für 12 m Wellenlänge  $\epsilon = 120$ , so folgt aus (2)  $\epsilon_0 \sim 1200$ . Da Osswald an unzentrifugiertem Blut gemessen hat, wäre, um den entsprechenden Wert nach Formel (12) zu erhalten,  $p \sim 1/4$  zu setzen. Das bedingt  $\epsilon_0 \sim 1700$ . Eine Übereinstimmung der Größenordnung des aus Gl.(12) gefolgerten und des nach Osswald extrapolierten Wertes liegt also vor.

Die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten  $T$  kann mit Hilfe von (3) ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde in dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit, der wegen seines vorwiegend biologisch interessierenden Inhaltes an einer anderen Stelle mitgeteilt worden ist, die Serumleitfähigkeit von Hammelblutserum im Temperaturintervall 2—40° C mit Hilfe einer eigens dafür entwickelten Versuchsanordnung mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  bestimmt. Die Einzelheiten der Meßanordnung, die aus einer Wechselstrombrücke mit Thermostat besteht und eine Temperaturkonstanz von  $\pm 1/20$ ° aufweist, sowie des Meßganges sind an gleicher Stelle<sup>29)</sup> beschrieben. Hier seien lediglich die in dem oben dargestellten Zusammenhang wichtigen Leitfähigkeitswerte in Tab. 2 übernommen.

Für  $\epsilon_H$  wurde wie oben 3 und für  $\frac{R}{d} \sim 1000$  in (3) angenommen. Der aus der Serummessung folgende Wert von  $T = 3,36 \cdot 10^{-8}$  sec

Tabelle 2  
Temperaturabhängigkeit von Serumleitfähigkeit und Zeitkonstante

Temperatur in $^{\circ}$ C	$\kappa_{S, Q^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	$T_{\text{sec}}$	Temperatur in $^{\circ}$ C	$\kappa_{S, Q^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	$T_{\text{sec}}$
2	0,00747	$5,33 \cdot 10^{-8}$	26	0,01350	$2,95 \cdot 10^{-8}$
4	789	5,05	28	1400	2,84
6	836	4,76	30	1457	2,74
8	884	4,51	32	1517	2,63
10	0,00930	$4,28 \cdot 10^{-8}$	34	0,01571	$2,53 \cdot 10^{-8}$
12	980	4,07	36	1630	2,44
14	1030	3,86	38	1692	2,35
16	1079	3,69	40	1750	2,28
18	0,01130	$3,52 \cdot 10^{-8}$			
20	1185	3,36			
22	1239	3,21			
24	1290	3,08			

bei  $20^{\circ}$  stimmt gut mit dem von Dänzer aus der Dispersionskurve von  $\kappa$  ermittelten, oben mitgeteilten Wert von  $T \sim 3 \cdot 10^{-8}$  sec überein. Aus der Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten kann auf die der Dispersionsfrequenz  $\nu_D$  geschlossen werden. Aus (3) und (13) folgt nämlich bei  $\epsilon_H \sim 3$ ,  $\frac{R}{d} \sim 1000$

$$(14) \quad \nu_D = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}T} = 2,31 \cdot 10^8 \cdot \kappa_s \text{ sec}^{-1}.$$

Die Dispersionsfrequenz ist also bei Gültigkeit des Inhomogenitäts-effektes proportional der Serumleitfähigkeit, ihre Temperaturabhängigkeit bis auf den Faktor  $2,31 \cdot 10^8$  mit der von  $\kappa_s$  identisch.

Um die Temperaturabhängigkeit der Dispersionsfrequenz nach Debye zu ermitteln, gehen wir auf die Gl. (7) und (8) zurück. Da die Gl. (1) und (2) allgemeine Gültigkeit besitzen, gilt auch bei Vorliegen eines polaren Effektes die Beziehung (13), wenn nur  $T$  durch  $\tau$  ersetzt wird. Es genügt  $\tau$  der Beziehung

$$(15) \quad \tau = \frac{\xi}{2kT_0} \cdot \frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2}.$$

Da die innere Reibung  $\xi$ , die der Zähigkeit  $\eta$  des Serums proportional ist, und  $\epsilon_0$  mit steigender Temperatur  $T_0$  abnehmen und  $\epsilon_\infty$  konstant bleibt, sinkt  $\tau$  schneller als  $\epsilon_0$  und  $\eta$  bei Anstieg von  $T_0$ . Das Vorzeichen des Temperaturgangs ist also für  $T$  und  $\tau$  das gleiche. Während aber  $T$  reziprok mit  $\kappa_s$  verbunden ist, wird  $\tau$  durch den Temperaturgang von  $\frac{\eta}{T_0} \cdot (\epsilon_0 + 2)$  festgelegt.

Eine gleiche Temperaturabhängigkeit von  $\frac{1}{\kappa_s}$  und  $\frac{\eta}{T_0} \cdot (\epsilon_0 + 2)$  ist

nicht zu erwarten, so daß nach Bestimmung des Temperaturganges von  $\alpha_s$ ,  $\eta$  und  $\epsilon_0$  die experimentelle Ermittlung des Temperaturganges der Dispersionsfrequenz für die eine oder andere Hypothese entscheiden kann. Es ist damit eine zweite Möglichkeit der Entscheidung angegeben.

In Abb. 1 ist die Temperaturabhängigkeit von  $T_0/\omega_D$  und  $\eta$ , die H. Rieche<sup>11)</sup> bei Transformatorenöl gemessen hat, dargestellt.

Die Übereinstimmung der beiden Temperaturabhängigkeiten bis auf einen

Proportionalitätsfaktor folgt aus Gl. (15), wenn der Temperaturgang von  $\epsilon_0 + 2$  vernachlässigt wird. Da die von H. Rieche in der gleichen Arbeit mitgeteilte DK von Transformatorenöl (Abb. 8) im beobachteten Temperaturintervall eine Änderung von  $\epsilon_0 + 2$  um etwa 10% bedingt,  $\eta$  aber um mehr als drei Zehnerpotenzen mit steigender Temperatur abnimmt, ist diese von H. Rieche nicht erwähnte Vernachlässigung statthaft. Der in der Abb. 1 dargestellte Sachverhalt hat H. Rieche veranlaßt,

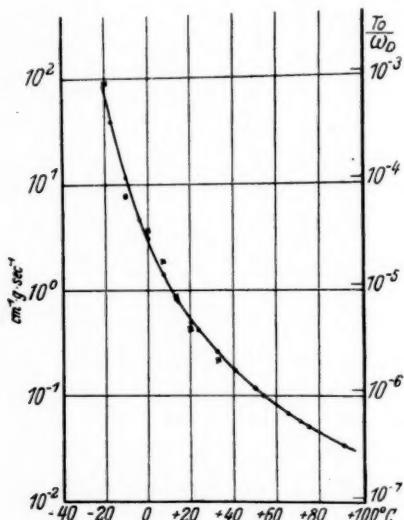


Abb. 1. Temperaturgang der Viskosität (Punkte) und des Verhältnisses  $T_0/\omega_D$  (Kreuze) bei Transformatorenöl nach H. Rieche

Transformatorenöl polare Eigenschaften zuzuschreiben.

Beide bisher behandelten Wege, um zu einer Lösung unseres Problems zu gelangen, setzen die Bestimmung des Temperaturganges von  $\epsilon_0$  voraus. Wir haben gezeigt, daß je nach der Stärke des Zentrifugierens des Blutes für  $\epsilon_0$  Werte von 1000—6800 zu erwarten sind. Trotz dieser hohen Werte ist  $\epsilon_0$  infolge der großen Leitfähigkeit des Blutes bei Niederfrequenz nicht meßbar, wie folgende Abschätzung ergibt. Setzen wir gut zentrifugiertes Blut voraus, so wird für  $\alpha$  bei Zimmertemperatur etwa  $0,0023 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  zu setzen sein, wie Messungen Dänzers<sup>17)</sup> und eigene Ergebnisse<sup>20)</sup> zeigen. Für  $\epsilon_0$  nehmen wir 5000 an. Das Verhältnis  $V$  von Wirkstrom zu Blindstrom in der Meßkapillare, die das Blut enthält, wird gegeben

durch das Verhältnis der Widerstände  $1/\omega C$  und  $R$  ( $C$  Kapazität,  $R$  Widerstand der Kapillaren).

$$(16) \quad V = \frac{1}{R \cdot \omega C}.$$

Für das Produkt  $R \cdot C$  folgt aus den Grundgleichungen der Elektrizitätslehre für jede Kapillarenform

$$(17) \quad R \cdot C = \frac{\epsilon_0}{4 \pi z}.$$

Es ist also

$$(18) \quad V = \frac{2z}{\nu \cdot \epsilon_0}.$$

Bei Verwendung von 1000 Hz ergibt sich aus (18)  $V \sim 800$ , d. h. der Leistungsstrom ist 800 mal stärker als der Verschiebungsstrom. Dementsprechend wird eine DK-Bestimmung praktisch unmöglich sein. Bei einer Wellenlänge von 1000 m dagegen wäre  $V \sim 2,7$ , d. h. eine Messung der DK ist gut möglich. Mit Hilfe von (2) kann man abschätzen, wie stark die DK bei 1000 m von  $\epsilon_0$  abweicht. Bei Verwendung von  $\epsilon_0 = 73$ ,  $\epsilon_0 = 5000$  und  $T = 3 \cdot 10^{-8}$  sec ergibt sich eine Abweichung von  $\epsilon_0$  um 0,3%. Gestattet man also eine Ungenauigkeit von maximal 1/2% bei der Bestimmung von  $\epsilon_0$ , so läßt sich diese Größe in einer Hochfrequenzanordnung sicher bestimmen.

Die genaue Messung von  $\epsilon_0$  mit Hilfe hochfrequenter Ströme erscheint aus einem weiteren Grund angebracht. Es ist zwar sicher, daß bei Annahme polarer Moleküle  $\epsilon_0$  mit steigender Temperatur abnimmt. Denn die Ausrichtung der polaren Moleküle mit dem elektrischen Feld erfährt eine steigende Störung durch die steigende Wärmebewegung bei wachsender Temperatur. Doch ist es nicht möglich, die Größe des Temperaturkoeffizienten quantitativ abzuschätzen, denn die von Debye angegebene Beziehung versagt bei extrem hohen DK-Werten. Infogedessen ergibt sich die Notwendigkeit,  $\epsilon_0$  mit maximaler Genauigkeit zu ermitteln, um auch kleine Temperaturkoeffizienten sicher bestimmen zu können.

Will man die Messung von  $\epsilon_0$  umgehen, so führt eine Untersuchung der Abhängigkeit der Dispersionskreisfrequenz  $\omega_D$  von der Konzentration der Blutkörperchen  $p$  zum Ziel. Nach (3) muß nämlich die Zeitkonstante  $T$  unabhängig von  $p$  sein,  $\tau$  dagegen steigt bei zunehmend zentrifugiertem Blut stark mit  $p$  an. Denn  $\epsilon_0$  ist nach Gl. (12) ungefähr proportional  $p$  und  $\tau$  wiederum nach Gl. (15) proportional  $\epsilon_0 + 2$ . Da  $\epsilon_0$  sehr viel größer als 2 ist, muß  $\tau$  in guter Näherung proportional  $p$  sein. Dabei ist angenommen, daß  $\eta$  mit der Zähigkeit des Serums übereinstimmt, also nicht von  $p$  abhängig ist.

Nimmt man die nach Debye anzunehmenden Dipole kugelförmig an, so kann nach dem Stokesschen Gesetz der Radius der polaren Molekülen geschätzt werden. Aus

$$(19) \quad \xi = 8\pi \cdot r^3 \eta$$

und (15) folgt nämlich

$$(20) \quad \tau = \frac{4\pi}{k(\epsilon_\infty + 2)} \cdot \frac{\eta r^3}{T_0} (\epsilon_0 + 2).$$

Für nichtzentrifugiertes Blut mit  $\epsilon_0 \sim 1000$  und der 2fach angenommenen Zähigkeit von Wasser ist also  $\eta(\epsilon_0 + 2)$  etwa 2000 mal größer als bei Wasser. Da das Dispersionsgebiet von Wasser im Zentimetergebiet liegt<sup>30)</sup>, muß für Blut  $\tau$  ungefähr 1000 mal größer als für Wasser angesetzt werden. Wegen des geringfügigen Unterschiedes von  $\epsilon_\infty$  für Blut und Wasser ergibt sich daher aus (20) die gleiche Größenordnung des Dipolradius  $r$  für beide Substanzen. Dieses Ergebnis spricht gegen die Annahme, daß den Blutkörperchen die Eigenschaften von Dipolen zuzuordnen sind. Doch erscheint in Anbetracht der Unsicherheit der Dispersionswellenlänge für Wasser und des Wertes  $\epsilon_0$  eine Wiederholung dieser Rechnung nach Vorliegen besser gesicherter Grundlagen angebracht.

#### Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und DK bei Vorliegen inhomogener Effekte

Nach den vorangegangenen Betrachtungen läßt sich leicht die Temperaturabhängigkeit von  $\kappa$  und  $\epsilon$  bei allen Wellenlängen untersuchen. Es soll zunächst der Fall des Vorliegens inhomogener Effekte im Sinne Wagners behandelt werden.

Der Ausdruck für die Leitfähigkeit  $\kappa$  enthält einen bei Dänzer und Debye sich gleich temperaturabhängig verhaltenden Bestandteil  $\kappa_0$ , der die Niederfrequenzleitfähigkeit angibt. Infolgedessen sind nach den beiden Theorien nicht so wesentlich verschiedene Aussagen bezüglich des Temperaturverhaltens von  $\kappa$  zu erwarten, wie das für die Differenz  $\kappa - \kappa_0$  der Fall ist. Es erscheint daher günstiger, das theoretische Verhalten von  $\kappa - \kappa_0$  zu studieren. Aus dem gleichen Grunde ist bei experimentellen Untersuchungen die Bestimmung von  $\kappa - \kappa_0$  wichtiger als die von  $\kappa$ . Man kann aber nur  $\kappa$  meßbar ermitteln. Daher ist die gesondert durchzuführende Bestimmung der Abhängigkeit  $\kappa_0 = \kappa_0$  (Temperatur) von Wichtigkeit. Die Gesichtspunkte, die bei der Messung von  $\kappa_0$  zu berücksichtigen sind, wenn man reproduzierbare Ergebnisse hoher Genauigkeit erhalten will und die von uns durchgeführte Aufnahme der Temperaturkurve von  $\kappa_0$  sind an anderer Stelle mitgeteilt worden<sup>29)</sup>.

Es erweist sich als vorteilhaft,  $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0$  in Abhängigkeit von der Serumleitfähigkeit  $\mathbf{x}_S$  zu untersuchen. Nach Formel (1) gilt

$$(21) \quad \mathbf{x} - \mathbf{x}_0 = \frac{\mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_\infty}{4\pi T} \cdot \frac{\omega^2 T^2}{1 + \omega^2 T^2}$$

mit der Zeitkonstanten  $T = \frac{a}{\mathbf{x}_S}$  [Gl. (14)] und den temperaturunabhängigen Konstanten  $a$ ,  $\mathbf{e}_0$  und  $\mathbf{e}_\infty$ . Eliminieren von  $T$  führt zu

$$(22) \quad \mathbf{x} - \mathbf{x}_0 = c \cdot \frac{\omega^2 a \mathbf{x}_S}{\mathbf{x}_S^2 + \omega^2 a^2}$$

mit  $c = \frac{\mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_\infty}{4\pi} > 0$ . Nach (22) bedingt  $\omega = \infty$   $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0 = \frac{c \mathbf{x}_S}{a}$ , die Kurve  $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)_{\omega=\infty}$  steigt also linear mit  $\mathbf{x}_S$  an. Sehr große  $\mathbf{x}_S$ -Werte, die  $\mathbf{x}_S \gg \omega a$  erfüllen, bedingen  $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0 = c \frac{\omega^2 a}{\mathbf{x}_S}$ , d. h. im

Bereich hoher  $\mathbf{x}_S$ -Werte, also auch hoher Temperaturen, ist  $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0$  proportional  $1/\mathbf{x}_S$ . Die  $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ -Kurve mit dem Frequenzparameter  $\omega_0$  geht in die mit dem Parameter  $\omega_1 = m \cdot \omega_0$  über, wenn die  $\mathbf{x}_S$ - und  $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ -Werte der  $\omega_0$ -Kurve im Verhältnis  $1:m$  gestreckt werden, wie Einsetzen in (22) beweist. Alle  $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ -Kurven sind einander also ähnlich. Sie können sich nicht schneiden, da sich (22) eindeutig nach  $\omega$  auflösen lässt, wenn  $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0$  und  $\mathbf{x}_S$  vorgeschrieben werden. Durch Differenzieren lassen sich die Maxima und Wendepunkte bestimmen. Es ergeben sich die Bedingungen

Maxima:  $\mathbf{x}_S = \omega \cdot a$ . Daraus folgt aus (22)  $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0 = \frac{c}{2a} \mathbf{x}_S$ .

Wendepunkte:  $\mathbf{x}_S = \sqrt{3}\omega \cdot a$ . Daraus folgt aus (22)  $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0 = \frac{c}{4a} \mathbf{x}_S$ .

Die Steigung in den Wendepunkten hat den Wert  $-\frac{c}{8a}$ . Also: Die Maxima der  $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ -Kurven liegen auf einer Geraden der Steigung  $c/2a$ , die Wendepunkte auf einer Geraden der Steigung  $c/4a$ ; in den Wendepunkten hat die Steigung den Wert  $-\frac{c}{8a}$ , die Wendepunktabszissen haben den  $\sqrt{3}$ -fachen Wert der Maximaabszissen.

Die Zusammenfassung dieser leicht nachprüfbarer Eigenschaften ergibt das in Abb. 2 angegebene Bild. Es erscheint also zweckmäßig, die experimentellen  $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)$ -Werte nicht in Abhängigkeit von der Temperatur, sondern als Funktion von  $\mathbf{x}_S$  aufzutragen, da dann auch geringe Abweichungen von den abgeleiteten linearen Gesetzmäßigkeiten leicht bemerkbar werden. Die Überführung der Temperaturwerte in entsprechende  $\mathbf{x}_S$ -Werte ist mit Hilfe des aus Tab. 2 ersichtlichen Zusammenhangs von  $\mathbf{x}_S$  und Temperatur leicht durchzuführen. Da sich Blut im Temperaturbereich von 2—40°

genau und reproduzierbar messen läßt (vgl. Schwan, a. a. O.), ist nach Tab. 2 eine Änderung von  $\kappa_s$  um den Faktor 2,3 erfassbar. Dementsprechend ist es möglich, den in Abb. 2 schraffierten

Teil experimentell zu untersuchen.

Die Temperaturabhängigkeit der DK ist durch Gl. (2) gegeben. Mit Hilfe von (3) ergibt sich:

$$(23) \quad \epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + a^2 \frac{\omega^2}{\kappa_s^2}}.$$

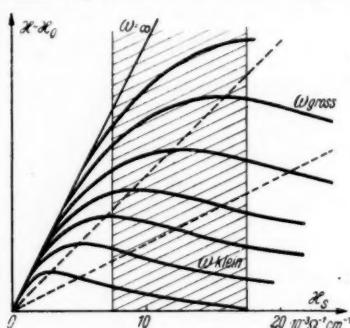


Abb. 2. Abhängigkeit  
der Differenz  $\kappa - \kappa_0$  von  $\kappa_s$

Maximalwert  $\epsilon_0$  monoton an. Für die Wendepunktabszisse ( $\kappa_s)_D$  der Kurven, die  $\epsilon$  als Funktion von  $\kappa_s$  wiedergeben, folgt analog Gl. (13) durch zweimaliges Differenzieren

$$(24) \quad a \frac{\omega}{(\kappa_s)_D} = \sqrt{3}.$$

Für die Steigung im Wendepunkt folgt:

$$(25) \quad \left( \frac{d\epsilon}{d\kappa_s} \right)_{\kappa_s=D} = \frac{3}{8\kappa_s D} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = \frac{0,65}{a \omega} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty).$$

Die Dispersionsleitfähigkeit  $\kappa_s$  ist also proportional der vorliegenden Kreisfrequenz  $\omega$ , die Steigung im Wendepunkt proportional  $1/\omega$ . Für die Größe der  $\epsilon$ -Werte im Wendepunkt folgt

$$(26) \quad \epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4}.$$

Schließlich folgt noch aus (23), daß alle Kurven einander affin sind.

In Anbetracht dieser einfachen Gesetzmäßigkeiten ist es auch bei der DK vorteilhaft, die Abhängigkeit von der Temperatur in eine Abhängigkeit von der Serumleitfähigkeit  $\kappa_s$  überzuführen. Die Abb. 3 bringt die zusammenfassende Darstellung der abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten, Tab. 3 und Abb. 4 die quantitative Auswertung der Gl. (23) für den Temperaturbereich von 2—40°. Der Rechnung wurden zugrunde gelegt

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 5000, \quad \epsilon_\infty = 80, \quad a = \frac{3}{8\pi} \epsilon_H \frac{R}{d \cdot 9 \cdot 10^{11}} = 4 \cdot 10^{-10}$$

und die  $\kappa_s$ -Werte der Tab. 2.

Tab. 3 zeigt, daß bei  $20^\circ\text{C}$  eine Änderung der DK des Blutes bis in den Meterbereich herunter erfolgt, wie dies auch die bei 3, 6 und 12 m von Osswald durchgeführten Messungen ergeben hatten. Die mangelnde Übereinstimmung mit den Werten

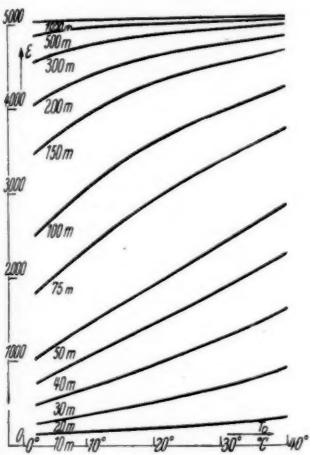


Abb. 4. Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit der DK von Blut

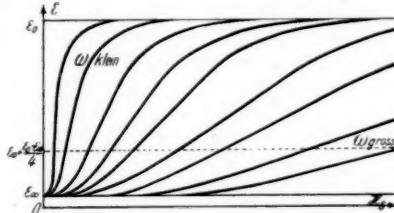


Abb. 3. Abhängigkeit der DK von der Serumleitfähigkeit  $x_s$

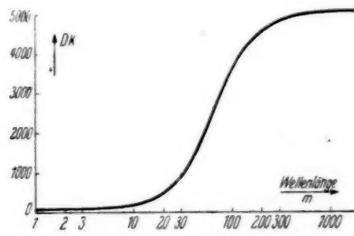


Abb. 5. Wellenlängenabhängigkeit der DK von zentrifugiertem Blut bei  $20^\circ\text{C}$

der Tab. 1 röhrt daher, daß Osswald mit unzentrifugiertem Blut gemessen hat, der Tab. 3 jedoch ein großes  $\epsilon_0$  und damit stark zentrifugiertes Blut zugrunde liegt. Die graphische Darstellung in Abb. 5 zeigt andererseits, daß erst bei etwa 10 m eine größere DK-Änderung eintritt. Die Messungen von Osswald stehen demnach keineswegs, wie von diesem vermutet, im Gegensatz zur von Dänzer aufgestellten Theorie, nach der der Beginn der Leitfähigkeitsdispersion bei etwa 15 m in Übereinstimmung mit dem Experiment gefordert wird. Wäre  $\epsilon_\infty$  größer, so würde die relative DK-Zunahme im Meterbereich ebenfalls geringfügig sein.

Zusammenfassend läßt sich also sagen: Die Theorie von Wagner-Dänzer kommt hinsichtlich des Temperaturverhaltens von DK und Leitfähigkeit von Blut zu weitgehenden Aussagen. Nach ihr haben die Leitfähigkeitskurven teils positiven und teils negativen Temperaturkoeffizienten. Die Maxima und die Wendepunkte liegen auf Kurven, die sich um die Faktoren  $1/2$  bzw.  $1/4$  von der Kurve für den Frequenzparameter  $\omega = \infty$  unterscheiden.

Tabelle 3  
Abhängigkeit der DK von Temperatur und Wellenlänge

Wellenlänge in m	2°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
1	—	—	—	—	81	—	—	—	—
2	—	—	—	—	85	—	—	—	—
3	—	—	—	—	90	—	—	—	—
5	—	—	—	—	108	—	—	—	—
10	126	135	152	171	192	216	242	274	314
20	259	291	355	425	500	583	671	775	900
30	466	531	658	793	935	1085	1240	1410	1610
40	728	829	1022	1220	1420	1620	1825	2040	2270
50	1024	1160	1410	1660	1900	2140	2360	2590	2840
75	1800	1990	2330	2630	2900	3140	3340	3550	3750
100	2490	2700	3040	3330	3570	3770	3930	4090	4240
150	3470	3640	3910	4110	4270	4400	4500	4580	4660
200	4030	4160	4340	4490	4590	4670	4740	4790	4840
300	4550	4620	4720	4800	4850	4890	4920	4950	4970
500	4860	4900	4940	4970	4990	5010	5020	5030	5040
1000	5030	—	5040	—	5060	—	—	—	5070
2000	—	—	—	—	5075	—	—	—	—

Die DK-Werte bei extrem hohen und niedrigen Frequenzen sind temperaturunabhängig. Bei allen anderen Frequenzen liegt ein monotoner Anstieg mit der Temperatur vor. Auch für die DK-Kurven folgen einfache Gesetzmäßigkeiten. In Abhängigkeit von der Serumleitfähigkeit  $\kappa_s$  ergibt sich Proportionalität der Wendepunktsabszissen und der Steigung in den Wendepunkten zur Kreisfrequenz  $\omega$  bzw. deren reziproken Wert  $1/\omega$ . Aus Abb. 4, in der die Abhängigkeit der Blut-DK von Temperatur und Wellenlänge dargestellt ist, ergibt sich, daß die Nachprüfung dieser Gesetzmäßigkeiten im Temperaturintervall von 2—40° Wellenlängen von etwa 40—100 m erfordert.

**Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und DK  
bei Vorliegen polarer Effekte**

Ersetzen wir in

$$(27) \quad \kappa - \kappa_0 = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi\tau} \cdot \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2},$$

$$(28) \quad \epsilon - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$\tau$  mit Hilfe der Beziehung (15) durch  $\xi$  und  $\epsilon_0$ , so folgt

$$(29) \quad \kappa - \kappa_0 = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \cdot \frac{\omega^2 b x}{x^2 + \omega^2 b^2},$$

$$(30) \quad \epsilon - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + b^2 \frac{\omega^2}{x^2}}$$

mit

$$(31) \quad b = \frac{1}{150k}, \quad x = \frac{T_0}{\xi \cdot \epsilon_0}.$$

Die Gl. (29) und (30) sind formal identisch mit den Beziehungen (22) und (23), wenn die Konstante  $a$  durch die Konstante  $b$  und  $x_s$  durch  $x$  ersetzt wird. Daraus folgt, daß die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und DK von  $x$  die gleiche wäre wie die von der Serumleitfähigkeit  $x_s$ , wenn sich  $\epsilon_0$ , wie im Falle des Vorliegens inhomogener Effekte, nicht temperaturabhängig verhalten würde.

Wir betrachten jetzt Leitfähigkeit und DK als Funktionen von  $x$ , sowie wir  $x - x_0$  und  $\epsilon$  im Falle des Vorliegens inhomogener Effekte als Abhängige von der Serumleitfähigkeit  $x_s$  betrachtet haben. Da  $x$  ebenso wie  $x_s$  einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, kann durch einfache Streckung die  $x$ -Abhängigkeit in eine Temperaturabhängigkeit verwandelt werden. Nach der vorangegangenen Diskussion der Abhängigkeit der Größen  $x - x_0$  und  $\epsilon$  von  $x_s$  ergibt sich die Abhängigkeit dieser Werte von  $x$  leicht: Bei zunehmender Temperatur sind lediglich alle Werte in dem Maße steigend zu verkleinern, wie es die Abnahme von  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  erfordert. Für die Abhängigkeit der Leitfähigkeitsdifferenz  $x - x_0$  von  $x$  bedeutet dies, daß die Maxima und Wendepunkte sich nach links verschieben, also eher zu erwarten sind, als es den oben abgeleiteten, in Abb. 2 zusammengefaßten einfachen Gesetzmäßigkeiten entspricht. Für die DK folgt durch die zunehmende Abnahme von  $\epsilon_0$  mit steigender Temperatur das Auftreten von Maxima und Wendepunkten, die in Abb. 3 gebrachte Darstellung geht in die bekannte der Abb. 6 über. Während also bei Gültigkeit der Wagnerschen Theorie der Temperaturkoeffizient der DK immer positiv ist, muß dieser bei Vorliegen polarer Effekte im Gebiete genügend hoher Temperaturen negativ sein. Wie Abb. 6 zu entnehmen ist, wird die kritische Temperatur, von der ab der Temperaturkoeffizient negativ wird, um so kleiner, je niedriger die Frequenz ist. Dieses Ergebnis wird durch zahlreiche Untersuchungen anderer Autoren an polaren Substanzen experimentell gestützt. So hat Cavallaro<sup>31)</sup> durch Wahl tiefer Temperaturen das Gebiet der anomalen Dispersion in einen Bereich höherer Wellenlänge verschoben. Als experimentelle Belege für die von uns geforderte Temperaturabhängigkeit der DK seien die Messungen von San-ichiro Mizushima<sup>32)</sup> an Äthylalkohol, H. Rieche (a. a. O.) an Transformatorenöl und die Angaben von F. H. Müller über das dielektrische Verhalten von Kautschukvulkanisat und Glyzerin<sup>33)</sup> in Abb. 7, 8, 9 und 10 dargestellt. Die Übereinstimmung mit der qualitativen Darstellung der Abb. 6 ist offensichtlich.

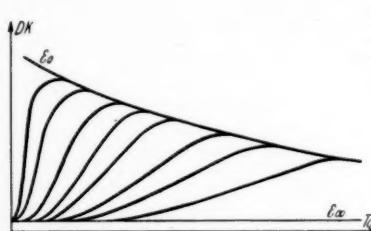


Abb. 6. Abhängigkeit der DK  
polarer Substanzen von Temperatur  
und Wellenlänge

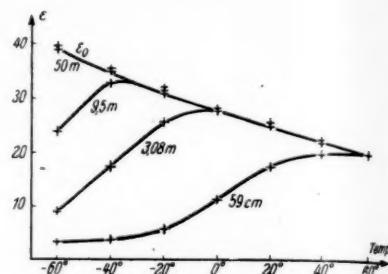


Abb. 7. Abhängigkeit der DK von Äthylalkohol von der Temperatur nach Mizushima. Parameter: Wellenlänge

## Zusammenfassung

Untersucht man die DK und Leitfähigkeit inhomogener Substanzen, insbesondere biologischer Körper bei verschiedenen Wellenlängen, so ergibt sich eine Abhängigkeit von dieser. Zwei verschiedene Annahmen können diese Wellenlängenabhängigkeit erklären. Nimmt man im Sinne Debyes polare Moleküle an, so werden diese an ihrer Ausrichtung durch das elektrische Feld bei zunehmender Frequenz durch die innere Reibung und Wärmebewegung der Moleküle in steigendem Maße gestört, die Gesamtpolarisation und

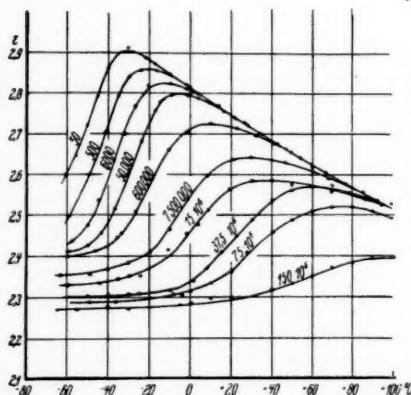


Abb. 8. Abhängigkeit der DK von Transformatorenol von der Temperatur nach H. Rieche. Parameter: Frequenz

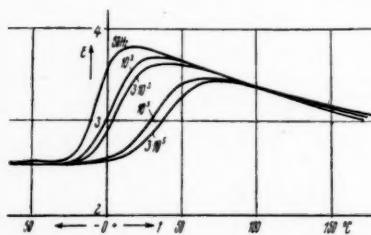


Abb. 9. Abhängigkeit der DK des Kautschukvulkanisats von der Temperatur nach F. H. Müller. Parameter: Frequenz

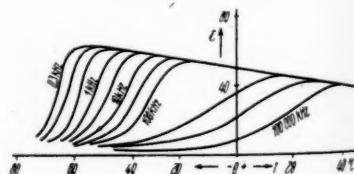


Abb. 10. Abhängigkeit der DK  
des Glyzerins von der Temperatur  
nach F. H. Müller. Parameter: Frequenz

somit auch die DK nehmen ab. Die bei wachsender Frequenz zunehmende Phasendifferenz zwischen dem elektrischen Feld und der Dipolausrichtung führt zu einer Leitfähigkeitszunahme. Wagner hat gezeigt, daß die Annahme von Inhomogenitäten des untersuchten Mediums ebenfalls die beobachteten Dispersionserscheinungen zu erklären vermag. So werden Schichten hoher DK durch Hochfrequenz besser überbrückt und somit andere Schichten größerer Leitfähigkeit stärker an der Stromleitung beteiligt, bei steigender Frequenz nimmt die Leitfähigkeit also zu.

Die mathematische Formulierung der Gedankengänge von Debye und Wagner führt zu denselben Endresultaten. Die experimentellen Untersuchungen stehen mit diesen in guter Übereinstimmung, können aber wegen der Gleichheit der theoretischen Ansätze keinen Aufschluß über den in Wirklichkeit vorliegenden Mechanismus der Stromleitung geben. Vorliegende Arbeit untersucht, inwieweit die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von DK und Leitfähigkeit bei verschiedenen Wellenlängen eine Entscheidung zwischen den beiden genannten Mechanismen geben kann.

Es werden für das System Blut die Temperaturabhängigkeiten der DK und Leitfähigkeit für verschiedene Wellenlängen diskutiert. Es wird gezeigt, daß besonders das Verhalten der DK nach beiden Theorien ganz verschieden ausfallen muß. Während bei Schichtwirkungen der Temperaturkoeffizient der DK immer positiv sein muß, bestehen bei Annahme polarer Moleküle Temperaturgebiete, für die der Temperaturkoeffizient negativ ist. Aber auch die Untersuchung der Leitfähigkeit  $\alpha$  kann zur Lösung der Frage, welche Theorie gilt, Beiträge liefern. Von Vorteil ist hier die Untersuchung der Differenz von Hochfrequenz- und Niederfrequenzleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Serumleitfähigkeit  $\alpha_s$ . Es werden hierfür eine Reihe einfacher Gesetzmäßigkeiten angegeben, deren Bestätigung für das Vorliegen inhomogener Effekte sprechen würde. Quantitative Untersuchungen ergeben, daß neben der bei einer Wellenlänge von 1000 m meßbaren Niederfrequenz-DK  $\epsilon_0$ , für die Werte über 1000 zu erwarten sind, das Wellengebiet von 40—100 m für eine Entscheidung wichtig ist. Aber auch ohne Änderung der Temperatur kann eine Entscheidung herbeigeführt werden: Bei Vorliegen inhomogener Effekte ändert sich die Dispersionswellenlänge nicht mit der Zahl der Blutkörperchen, bei Vorliegen polarer Wirkungen muß dagegen eine Abhängigkeit erwartet werden. Über die experimentellen Untersuchungen bei Hochfrequenz soll später berichtet werden.

Vorliegende Arbeit wurde 1939/40 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik zu Frankfurt/Main angefertigt. Herrn Prof. Rajewsky, der diese Untersuchung angeregt hat, bin ich für seine Unterstützung und sein förderndes Interesse zu größtem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### Schrifttum

- 1) B. Rajewsky, Ultrakurzwellen in ihren medizinisch-biologischen Anwendungen. Georg Thieme, Leipzig 1938.
- 2) K. W. Wagner, 1. Kap. aus H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik. J. Springer, Berlin 1924.
- 3) P. Debye, Polare Moleküle. S. Hirzel, Leipzig 1929.
- 4) W. O. Schumann, Ztschr. f. techn. Phys. 14. S. 23. 1933.
- 5) P. Böning, Elektrische Isolierstoffe. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1938.
- 6) O. Blüh, Phys. Ztschr. 27. S. 226. 1926.
- 7) W. Ziegler, Phys. Ztschr. 35. S. 476. 1934.
- 8) W. O. Schumann, Physik in regelm. Berichten 7. S. 107. 1939.
- 9) W. Kitchin, Jailee 48. S. 281. 1929; Vortrag zur Winter-Convention des Amer. Inst. electr. Eng. New-York 1929.
- 10) E. Kirch, Elektrotechn. Ztschr. 53. S. 931, 938 u. 1007. 1932.
- 11) H. Rieche, Ztschr. f. Phys. 95. S. 158. 1935.
- 12) R. W. Sillars, W. O. Schumann<sup>9)</sup> entnommen.
- 13) F. H. Müller, Kolloid-Ztschr. 77. S. 260. 1936; Elektrotechn. Ztschr. 59. S. 1155 u. 1176. 1938.
- 14) W. Jackson, Proc. Roy. Soc. London 142. S. 606.
- 15) P. O. Schupp, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Werken 17 I. S. 1. 1938.
- 16) H. Dänzer, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 463. 1934.
- 17) H. Dänzer, Ann. d. Phys. [5] 21. S. 783. 1934/35.
- 18) F. Graul, Ann. d. Phys. [5] 24. S. 326. 1935.
- 19) Zusammenfassender Bericht bei B. Rajewsky<sup>1)</sup>.
- 20) H. Schaefer, Klin. Wschr. 12. S. 102. 1933; Ztschr. f. exp. Med. 92. S. 341. 1933.
- 21) H. Schwan, Ztschr. f. exp. Med. (in Vorbereitung).
- 22) H. Fricke u. S. Morse, Phys. Rev. (2) 25. S. 361. 1925.
- 23) K. Osswald, H.-F.-Technik u. Elektroak. 49. S. 40. 1937.
- 24) R. Fürth, Ann. d. Phys. 70. S. 63. 1923.
- 25) J. F. Danielli, Journ. gen. Physiol. 19. S. 19. 1935.
- 26) H. Fricke, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 1. 1933.
- 27) R. Stachowiack, Frankfurter Dissertation 1938.
- 28) H. Fricke u. H. J. Curtis, Phys. Rev. 47. S. 974.
- 29) H. Schwan, Ztschr. f. exp. Med. 109. S. 531. 1941.
- 30) H. Faltenhagen, Phys. Ztschr. 39. S. 806. 1938. Nach dem zusammenfassenden Bericht hat Hackel die Sprungwellenlänge von Wasser bei 19° C zu 1,8 cm bestimmt.
- 31) L. Cavallaro, Atti. Soc. ital. Progr. Sci. 26 I. S. 213. 1938.
- 32) S. I. Mizushima, Proc. Imp. Acad. Tokyo 4. S. 205. 1928.
- 33) Abb. 9 nach Messungen von H. L. Curtis, Mc. Pherson u. Scott, Res. Pap. Nr. 585, Bureau of Standards, Sci. Res. 11. August 1933; Abb. 10 nach Messungen von S. O. Morgan, Trans. electrochem. Soc. 65. S. 109. 1934. Die beiden Abbildungen sind den Arbeiten von F. H. Müller, die unter<sup>13)</sup> angegeben sind, entnommen.

Frankfurt a. M., Forsthausstr. 70.

(Eingegangen 10. September 1941)

**Über die Fluoreszenz und die Kopplung  
zwischen Elektronentermen und Kristallgitter  
bei den wasserhaltigen Salzen der Seltenen Erden**

**Von K.-H. Hellwege**

(Mit 4 Abbildungen)

**§ 1. Einleitung**

Für große Gebiete der Festkörperphysik ist eine der wichtigsten Fragen die nach der Kopplung zwischen Elektronen und Kristallgitter und, damit verbunden, nach den Mechanismen des Energieübergangs zwischen beiden Systemen.

Die Anwendung spektroskopischer Methoden auf diese Probleme ist an die Bedingung geknüpft, daß die Kopplung zwischen den Elektronentermen und dem Kristallgitter gerade eine optimale Größe hat. Ist sie zu stark, so werden die Elektronenterme zu Bändern verschmiert und die Spektren bestehen aus breiten Banden, in denen feinere Einflüsse des Gitters untergehen. Das ist der Fall bei den Metallen und denjenigen Isolatoren, bei denen die Leuchtelektronen so weit an der Atomoberfläche sitzen, daß ihre Eigenfunktionen sich mit denen der Gitternachbarn überlappen. Ist die Kopplung dagegen zu schwach, so besteht das Spektrum zwar aus sehr scharfen Linien, ein Einfluß des Gitters aber macht sich praktisch gar nicht bemerkbar. Dies Verhalten zeigen die *K*- und *L*-Linien schwerer Elemente, die ihren Ursprung ganz im Innern des Atoms haben.

In der Mitte zwischen diesen beiden Grenzfällen stehen die Spektren der Übergangselemente und der Seltenen Erden (SE), von denen letztere hier näher behandelt werden sollen. Die im folgenden untersuchten reinen SE-Salze enthalten die dreiwertigen Kationen, deren Leuchtelektronen in der nicht voll aufgefüllten 4f-Schale sitzen und nach außen hin durch die stabile Elektronenkonfiguration  $5s^2 p^6$  gegen das Kristallgitter abgeschirmt sind. Dementsprechend sind die Elektronenterme dieser Ionen noch außerordentlich scharf und die Spektren bestehen aus sehr schmalen Linien. Trotzdem aber ist die Kopplung mit dem Gitter doch bereits so groß, daß sowohl die elektrischen Felder zwischen den Gitterbausteinen, d. h. die Kristallstruktur, als auch die Gitterschwingungen auf die Elektronenterme

einwirken. Das methodisch Wichtige dabei ist, daß diese Einwirkung eben wegen der Schärfe der Linien auch im Spektrum erkennbar wird.

Unter „Kopplung an das Gitter“ wird hier die Tatsache verstanden, daß die Energie  $E$  eines Elektronenterms zur Zeit  $t$  eindeutig von der augenblicklichen Lage  $\mathbf{r}_i$  der übrigen Gitterbausteine abhängt und daß umgekehrt die Gleichgewichtslagen  $\bar{\mathbf{r}}_i$  der durch den Index  $i$  unterschiedenen Gitterbausteine, d. h. letztlich die Gitterkräfte, eindeutig von der Termenergie mitbestimmt sind. Man kann also setzen:

$$(1) \quad E = E_0 + E(\mathbf{r}_i),$$

$$(2) \quad \bar{\mathbf{r}}_i = \bar{\mathbf{r}}_{i0} + \bar{\mathbf{r}}_i(E).$$

Dabei ist  $E_0$  die Termenergie im freien Ion,  $E(\mathbf{r}_i)$  der Energiezuwachs im Kristall. Ferner sei  $\bar{\mathbf{r}}_{i0}$  die Gleichgewichtslage, die der  $i$ -te Nachbar haben würde, wenn das SE-Ion einfach eine dreifach positive Punktladung wäre.  $\bar{\mathbf{r}}_{i0}(E)$  berücksichtigt den Einfluß der wahren Ladungsverteilung des Ions und ist demnach der von dem Term (den Quantenzahlen) abhängige Anteil. Für das Problem des Energieübergangs zwischen Leuchtelektronen und Gitter spielen nur  $E(\mathbf{r}_i)$  und  $\bar{\mathbf{r}}_i(E)$  eine Rolle, nicht dagegen  $E_0$  und  $\bar{\mathbf{r}}_{i0}$ .

Wegen der Gitterschwingungen sind die  $\mathbf{r}_i$  Funktionen der Zeit. Sind die Schwingungsamplituden klein, so läßt sich das Kristallfeld sicher so darstellen, daß man dem nach Größe und Symmetrie zeitlich konstanten Feld des im Gleichgewicht ruhend gedachten Kristalls ein Feld überlagert, das von den Schwingungen herrührt und demnach um so stärker schwankt, je höher die Temperatur ist. Dementsprechend wird auch der Energiezuwachs eines Elektronenterms im Kristall zweckmäßig in einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen Anteil zerlegt, wodurch die Gl. (1) folgende Form erhält:

$$(3) \quad E = E_0 + E_1(T) + E_2(T, t).$$

$E_1(T)$  enthält die Wirkung des ruhenden Kristalls, also seiner Struktur. Sie hängt nach Maßgabe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten schwach von der Temperatur  $T$  ab.  $E_2(T, t)$  gibt den Einfluß der Schwingungen, der wesentlich von Temperatur und Zeit abhängt.

Auf Grund der bei allen SE gleichen Abschirmung der Leuchtelektronen durch die  $5s^2 p^6$ -Konfiguration sollte man zunächst annehmen, daß die Kopplung der Elektronenterme an das Gitter bei allen annähernd gleich sei. Das ist nun keineswegs der Fall, wie z. B. sehr deutlich schon die Tatsache zeigt, daß einige SE fluoreszieren, andere dagegen nicht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist

der Kristal  
system  
zeigt.  
mittlere  
Linien.  
Elektro  
Die s  
werde  
hande

tronen  
Theorie  
Natur  
Größe  
von de  
Maß fü  
man, d  
mäßige  
definiert  
in isom  
Kristall  
gegen

Di  
spektre  
stehung  
ferner  
zustand  
Letzter  
Begleite  
Linien.  
zahl un  
reinen

1) A  
der Spek  
1940. Da  
nicht mög

der Nachweis, daß die Kopplung der Leuchtelektronen an das Kristallgitter beim Übergang von einer SE zur andern einen ganz systematischen Gang mit der Platznummer im Periodischen System zeigt. Dieser Nachweis wird geführt durch Zusammenstellung der mittleren Aufspaltung der Elektronenterme im Kristallfeld (§ 2), der Linienbreiten (§ 3), der Überlagerung von Gitterschwingungen über Elektronensprünge (§ 4) und schließlich der Fluoreszenzfähigkeit (§ 5). Die §§ 2 und 3, die Eigenschaften der Terme selbst behandeln, werden zu einem Teil A zusammengefaßt. Der Teil B (§§ 4, 5) behandelt Eigenschaften von Übergängen zwischen zwei Termen.

### Teil A

#### § 2. Kristallfeldaufspaltung

Beim Einbau eines Atoms in einen Kristall erleidet jeder Elektronenterm eine Aufspaltung in einzelne Komponenten<sup>1)</sup>. Nach der Theorie von Bethe<sup>2)</sup> hängt die Zahl der Komponenten von der Natur des Terms sowie von der Symmetrie des Kristallfeldes ab. Die Größe der Aufspaltung dagegen wird außer von der Natur des Terms von der Stärke des Kristallfeldes bestimmt. Sie liefert ein direktes Maß für das in § 1 definierte Kopplungsglied  $E_1(T)$ , und zwar nimmt man, da die einzelnen Komponenten nicht aquidistant liegen, zweckmäßigerweise den Mittelwert der Komponentenabstände. Die so definierte „mittlere Aufspaltung“ ist beim Vergleich verschiedener SE in isomorphen Kristallen, also bei in erster Näherung ungeändertem Kristallfeld, ein Maß dafür, wie sich die „Empfindlichkeit“ der Terme gegen das Gitter in der Reihe der SE ändert.

Die mittlere Aufspaltung wird bestimmt aus den Absorptionspektren. Zunächst sind alle Linien auszusondern, die ihre Entstehung der Mitwirkung von Gitterschwingungen verdanken (vgl. § 4), ferner diejenigen, die nicht von der tiefsten Komponente des Grundzustands ausgehen, sondern von einer höher angeregten Komponente. Letztere liegen im Abstand der Anregungsenergie als etwas schwächere Begleiter auf der langwelligen Seite der vom Grundzustand ausgehenden Linien. Ihre Mitberücksichtigung würde eine zu große Komponentenzahl und eine zu kleine Aufspaltung ergeben. Die übrigbleibenden reinen und vom Grundniveau ausgehenden Elektronensprunglinien

1) Außerdem erleidet er eine Verschiebung, wie die Druckempfindlichkeit der Spektrallinien beweist; vgl. H. K. Paetzold, Ann. d. Phys. [5] 37. S. 470. 1940. Da ein Vergleich der Kristallspektren mit denen der freien Ionen bisher nicht möglich ist, kann die Verschiebung hier nicht berücksichtigt werden.

2) H. Bethe, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 133. 1929.

sind ein direktes Abbild der Aufspaltungskomponenten der angeregten Zustände<sup>1)</sup>. Tab. 1 enthält die so bestimmten mittleren Aufspaltungen der angeregten Terme einiger isomorpher Oktohydrosulfate:

Tabelle 1

Kristall	Mittlere Aufspaltung in $\text{cm}^{-1}$	Kristall	Mittlere Aufspaltung in $\text{cm}^{-1}$
$\text{Pr}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	85	$\text{Tb}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	22
$\text{Nd}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43	$\text{Dy}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	28
$\text{Sm}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	(20)	$\text{Ho}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—
$\text{Eu}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	17	$\text{Er}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	38
$\text{Gd}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	21	$\text{Tm}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	42

Im einzelnen ist zu bemerken:

*Pr-Sulfat:* Die Aufspaltung des Terms bei  $16750 \text{ cm}^{-1}$  wurde der Arbeit von A. Hellwege geb. Roeever<sup>2)</sup> entnommen, in der die Linien sauber klassifiziert sind. Nach Merz<sup>3)</sup> ist die Aufspaltung der im Blauen liegenden Gruppen etwa dieselbe. Eine sehr schwache Gruppe im Ultrarot gibt Gobrecht<sup>4)</sup> an. Sie wurde benutzt unter der Voraussetzung, daß alle ihr angehörigen Linien vom Grundzustand ausgehen, da von angeregten Niveaus ausgehende Linien wohl überhaupt zur Beobachtung zu schwach gewesen wären. Mittelung über 11 Abstände.

*Nd-Sulfat:* Benutzt wurde nur die Arbeit von Ewald<sup>5)</sup>, in der allein eine vollständige Klassifikation der Linien durchgeführt ist. Mittelung über 25 Abstände aus 6 Termen.

*Sm-Sulfat:* Das Spektrum des Sm-Sulfats ist bisher nicht klassifiziert. Benutzt wurden die Angaben von Gobrecht<sup>4)</sup> über scharfe Linien im Ultravioletten und von Spedding und Bear<sup>6)</sup>, sofern die Linien scharf sind und langwelliger liegen als  $5500 \text{ \AA}$ . Alle andern Teile des Spektrums sind bis heute zu unübersichtlich. Mittelung über 8 Abstände, der Wert ist als unsicher zu betrachten.

*Eu-Sulfat:* Gittermessungen von Joos und Hellwege<sup>7)</sup>. 6 Einzelabstände.

*Gd-Sulfat:* Nach der Arbeit von Nutting und Spedding<sup>8)</sup>. 39 Linienabstände.

*Tb-Sulfat:* Eigene Aufnahmen der Gruppe bei  $\lambda = 4875 \text{ \AA}$  mit 5 Linien. Die weiteren Gruppen liegen im UV und konnten nicht untersucht werden.

1) Die Aufspaltung der Grundzustände läßt sich also so nicht ermitteln.

2) A. Hellwege geb. Roeever, Ann. d. Phys. [5] 37. S. 226. 1940.

3) A. Merz, Ann. d. Phys. [5] 29. S. 569. 1937.

4) H. Gobrecht, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 673. 1937.

5) H. Ewald, Ann. d. Phys. [5] 34. S. 209. 1939.

6) F. H. Spedding u. R. S. Bear, Phys. Rev. 46. S. 975. 1934.

7) G. Joos u. K.-H. Hellwege, Ann. d. Phys. [5] 39. S. 25 u. 128. 1941.

8) G. C. Nutting u. F. H. Spedding, Journ. Chem. Phys. 5. S. 33. 1937.

*Dy-Sulfat*: Bisher unveröffentlichte Aufnahmen von A. Rosa<sup>1)</sup>, sowie die Ultrarotaufnahmen von Gobrecht (a. a. O.). Mitteilung über 67 Linienabstände.

*Er-Sulfat*: Bisher unveröffentlichte Messungen von H. Severin, durch die die Angaben von Meehan<sup>2)</sup> bestätigt werden. Dazu die Ultrarotmessungen von Gobrecht, a. a. O. Nach Ausschaltung aller Linien, die von einem  $21 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand liegenden Term ausgehen, ergibt sich der angegebene Mittelwert aus 42 Einzelwerten.

*Tm-Sulfat*: Nach den Messungen von Gobrecht<sup>3)</sup>. 23 Linienabstände.

Die Tabelle zeigt deutlich einen ganz systematischen Gang der Aufspaltung: sie ist am kleinsten in der Mitte der Reihe beim Europium und nimmt nach den Enden hin zu. *Dasselbe gilt demnach auch für die Kopplung der Terme an das Gitter*, oder genauer gesagt, für den durch das Glied  $E_1(T)$  in Gl. (3) gemessenen *Anteil, der vom ruhenden Kristall*, d. h. von der *Kristallstruktur* bedingt ist.

### § 3. Linienbreiten

Außer für den vom ruhenden Kristall und seiner Struktur bestimmten Anteil  $E_1(T)$  der Wechselwirkungsenergie (§ 2) lässt sich auch für den von den Gitterschwingungen herrührenden Anteil  $E_2(T, t)$  [vgl. Gl. (3)] aus den Spektren ein Maß gewinnen, und zwar ist das die Linienbreite.

Die Breite einer Absorptionslinie im Kristall setzt sich zusammen aus einem temperaturabhängigen Anteil und einer auch bei tiefsten Temperaturen nicht unterschrittenen Grenzbreite, die von der Lage der Leuchtelektronen im Kristall und von Resonanzeffekten abhängt<sup>4)</sup>. Sie ist für SE-Salze außerordentlich klein und bisher nicht gemessen<sup>5)</sup>, wird also hier vernachlässigt. Der temperaturabhängige Anteil, in unserm Fall also praktisch die Gesamtbreite, setzt sich zusammen aus

1. dem Dopplereffekt,
2. einer Verbreiterung auf Grund einer dauernden Umwandlung von Elektronenanregungsgenergie in Schwingungsenergie und umgekehrt (Stoßverbreiterung durch Stöße 1. und 2. Art mit dem Gitter) und der dadurch verkürzten Lebensdauern,
3. einer Verbreiterung infolge der dauernden Schwankungen des elektrischen Feldes, in dem sich das Leuchtelektron befindet.

1) Das von E. J. Meehan u. G. C. Nutting, Journ. Chem. Phys. **7**, 8. 1002. 1939 veröffentlichte Spektrum ist an sehr unreinem Material gewonnen und kommt sicher nicht dem Dy zu.

2) E. J. Meehan, Journ. Chem. Phys. **3**, S. 621. 1935. Das in dieser Arbeit untersuchte Er-Sulfat wird vom Verf. fälschlich für Eu Sulfat gehalten vgl. H. Gobrecht, a. a. O.

3) H. Gobrecht, Ann. d. Phys. [5] **31**, S. 600. 1938.

4) Vgl. G. Joos, Ergeb. exakt. Natw. XVIII. S. 78. 1939.

5) G. Joos u. K.-H. Hellwege, a. a. O.

Der Dopplereffekt ist bei der benutzten tiefen Temperatur ( $80^{\circ}\text{K}$ ) zu vernachlässigen. Der unter 2. angeführte Effekt wird in § 5 näher behandelt. Er hängt wahrscheinlich nur schwach von der Temperatur ab und ist daher wohl klein, so daß im wesentlichen nur die Feldschwankungen übrigbleiben<sup>1)</sup>. Ihre Einwirkung auf die Lage der Elektronenterme, gemittelt über viele Absorptionsakte, bestimmt die Linienbreiten. Diese stellen also ein Maß für die Größe der schwingungsabhängigen Kopplungsenergie  $E_2(T, t)$  dar.

Die Linienbreiten verschiedener SE sind in Tab. 2, wieder für die Oktohydrosulfate, zusammengestellt. Die Spektren wurden alle bei flüssiger Luft aufgenommen. Da die Linien eines Salzes keineswegs alle genau gleich breit sind, und deshalb zum Vergleich verschiedener SE wieder Mittelwerte gebildet werden mußten, wurde zum Teil auch auf die Umzeichnung der Photometerkurven auf Intensitäten verzichtet und die Halbwertsbreite der Photometerkurven benutzt; in Einzelfällen wurde sogar geschätzt. Die angegebenen Halbwertsbreiten sind also nicht exakt richtig, ihre Relativwerte dürften aber den Verhältnissen gerecht werden.

Von Pr-, Nd-, Er-Sulfat wurden im Institut vorliegende Gitteraufnahmen photometriert. Von Eu-Sulfat lassen sich bei flüssiger Luft die Linien selbst mit dem 6 m-Konkavgitter nicht ausmessen, da sie schmäler sind als die spektrale Spaltbreite<sup>2)</sup>. Hieraus und aus der bekannten Dispersion ist der oben angegebene Wert berechnet. Der Wert für Gd-Sulfat ist aus Angaben von Nutting und Spedding (a. a. O.) abgeschätzt. Diese Autoren schreiben, daß die langwelligsten Gd-Linien „bei  $20^{\circ}\text{K}$  so scharf sind wie die feinsten Emissionslinien des Eisenbogens“ und daß sie „zwischen  $78$  und  $20^{\circ}\text{K}$  nicht mehr wesentlich schärfer werden“. Von Tb-Sulfat stand nur eine und obendrein schwache Aufnahme zur Verfügung. Der angegebene Wert hat demnach nicht die Sicherheit der übrigen.

Tabelle 2

Kristall	Halbwertsbreite in $\text{cm}^{-1}$	Kristall	Halbwertsbreite in $\text{cm}^{-1}$
Pr-Sulfat	13	Gd-Sulfat	$\leq 1$
Nd-Sulfat	7	Tb-Sulfat	$\sim 4$
Eu-Sulfat	$\leq 0,2$	Er-Sulfat	7

Wie die Tabelle deutlich erkennen läßt, zeigt die Linienbreite denselben Gang wie die mittlere Aufspaltung. Dem entspricht auch die Tatsache, daß z. B. von Pr- und Nd-Salzen erst bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wirklich scharfe Absorptionslinien

1) Daß die Feldschwankungen maßgebend sind, wird auch dadurch nahegelegt, daß in Gläsern, also in räumlich ungeordneten Feldern, die SE-Linien auch bei tiefsten Temperaturen verwaschen sind.

2) G. Joos u. K.-H. Hellwege, a. a. O.

zu erhalten sind, während die Spektren von Eu-Salzen schon bei Zimmertemperatur recht scharf sind. Ebenso wie der Einfluß der Kristallstruktur  $E_1(T)$  ist also auch der der Gitterschwingungen  $E_2(T, t)$  am kleinsten in der Mitte der Reihe beim Eu und nimmt nach den Seiten hin zu. Damit läßt sich das Ergebnis des Teiles A folgendermaßen zusammenfassen:

Der Energiezuwachs  $E(\tau_i) = E_1 + E_2$  der Elektronenterme beim Einbau ins Gitter, oder umgekehrt, die Empfindlichkeit der Elektronenterme gegen das Gitter zeigt in der Reihe der SE einen systematischen Gang. Die Kopplung hat ein Minimum in der Mitte der Reihe beim Eu und nimmt nach beiden Seiten hin zu.

### Teil B

Es liegt nahe, zu erwarten, daß bei denjenigen SE, deren Terme am stärksten mit dem Gitter gekoppelt sind, sich die *einzelnen Terme untereinander* auch am stärksten in ihrer Kopplung unterscheiden. In den beiden folgenden Paragraphen werden nun gerade solche Elektronenübergänge betrachtet, bei denen es darauf ankommt, wie *verschieden* stark die beiden beteiligten Terme mit dem Gitter gekoppelt sind. Es wird also für diese von Kopplungsdifferenzen abhängigen Übergänge ebenfalls der in Teil A für die Kopplung selbst gefundene Gang erwartet. Die maßgebende Größe dabei ist der durch  $\tau_i(E)$  [vgl. Gl. (2)] gemessene Einfluß der speziellen Elektronenkonfigurationen auf die Gitterkräfte.

#### § 4. Schwingungsüberlagerung

In einer grundlegenden Arbeit wurde von Joos und Ewald<sup>1)</sup> gezeigt, daß bei den Neodymsalzen neben den reinen Elektronensprunglinien  $\nu_{El}$  auch sogenannte „Überlagerungslinien“ der Frequenz  $\nu_{El} + \nu_G$  auftreten, bei denen die Energie des absorbierten Lichtquants außer zur Elektronenanregung auch zur Anregung einer Gitterschwingung dient. Für die Pr-Salze wurde dasselbe Verhalten von A. Hellwege geb. Roever<sup>2)</sup> nachgewiesen, und nach Hellwege und Roever<sup>3)</sup> werden in beiden Salzen sogar Kombinationsschwingungen durch Elektronensprünge angeregt.

Diese Tatsachen sind korrespondenzmäßig nur durch die Annahme zu deuten, daß bei der Anregung des Elektrons durch Lichtabsorption die Bindung des SE-Ions gegen seine Gitternachbarn

1) G. Joos u. H. Ewald, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 3. S. 71. 1938.  
Vgl. auch H. Ewald, a. a. O.

2) A. Hellwege geb. Roever, a. a. O.

3) K.-H. Hellwege u. A. Roever, Ztschr. Phys. 114. S. 564. 1939.

geändert wird. Ist die Kopplung an das Gitter in beiden Termen die gleiche, so „spürt“ das Gitter nichts“ vom Elektronensprung. Ist sie aber verschieden, so ändert sich  $\bar{\tau}_i(E)$  beim Übergang, die Nachbaratome setzen sich in Richtung auf ihre neuen Gleichgewichtslagen in Bewegung und es läuft vom Ort des absorbierenden Ions aus eine Art Knallwelle durch den Kristall. Die harmonische Analyse dieser Welle liefert diejenigen Eigenschwingungen (mit der Frequenz  $\nu_G$ ) des Kristalls, für die eine endliche Wahrscheinlichkeit besteht, durch Absorption eines Lichtquants  $h(\nu_{El} + \nu_G)$  angeregt zu werden<sup>1)</sup>. Das ist jeweils eine von der Gittersymmetrie abhängige Auswahl aus den im Kristall überhaupt möglichen Eigenschwingungen<sup>1)</sup>. Die Gesamtintensität aller solcher Überlagerungslinien ist, verglichen mit der der zugehörigen reinen Elektronensprunglinie, ein Maß für die Differenz der Kopplung der beiden Terme mit dem Gitter. Ist sie sehr groß, so werden auch Kombinationsschwingungen angeregt<sup>2)</sup>. In Tab. 3 ist die Intensität der Überlagerungslinien relativ zu der der reinen Elektronensprunglinien aufgetragen, und zwar gemittelt über die Oktohydrosulfate, die Hexahydronitrate und die Doppelnitrate mit Zn oder Mg<sup>3)</sup>. Die Intensitäten sind geschätzt. Die angegebenen Zahlwerte haben also nur qualitativen Charakter. Die Gitterstruktur der Sulfate begünstigt besonders die Anregung innerer  $SO_4$ -Schwingungen. Bei den Doppelnitrate werden neben inneren auch äußere Schwingungen angeregt. Abb. 1 zeigt als Beispiele Photometerkurven aus den Spektren der Doppelnitrate von Pr, Nd und Sm mit Zn.

Tabelle 3

Salz	Intensität $(\nu_{El} + \nu_G)$	Salz	Intensität $(\nu_{El} + \nu_G)$
	Intensität $\nu_{El}$		Intensität $\nu_{El}$
Pr-Salze	1,5	Gd-Salze	< 0,05
Nd-Salze	1,0	Tb-Salze	< 0,05
Sm-Salze	0,2	Dy-Salze	0,15
Eu-Salze	< 0,05	Er-Salze	0,5

Bei den Pr-Salzen sind in einzelnen Fällen die Überlagerungslinien sehr viel intensiver als die reinen Elektronensprunglinien, vgl. Abb. 1<sup>4)</sup>. Sogar die Kombinationsschwingungen entsprechenden Linien haben noch vergleichbare Intensität<sup>2)</sup>. Bei den Nd-Salzen sind die Überlagerungen insgesamt etwas schwächer<sup>5)</sup>, Kombinationsschwingungen wurden beobachtet<sup>2)</sup>. Eigene Auf-

1) K.-H. Hellwege, a. a. O.

2) K.-H. Hellwege u. A. Roever, a. a. O.

3) Bei Tb stand nur das Sulfat zur Verfügung.

4) A. Hellwege geb. Roever, a. a. O.

5) H. Ewald, a. a. O.

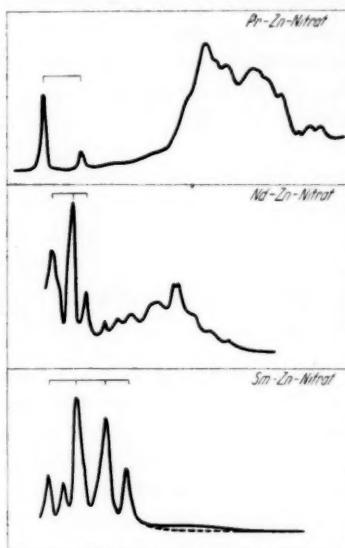
nahm  
viell  
findet  
dick  
eigenbei T  
Nutt  
über  
von i  
von PKopp  
oben  
glied  
für d  
der IFrag  
in re

8.908

nahmen an Sm- und Dy-Salzen zeigen schwache Überlagerungen, die beim Sm vielleicht etwas intensiver sind als beim Dy. Bei verschiedenen Eu-Salzen finden Spedding, Moss und Waller<sup>1)</sup> bei Anwendung allergrößter Schichtdicken schwache Linien, die sie durch Schwingungsüberlagerung deuten. Auf eigenen Aufnahmen vom Eu-Sulfat verschiedener Herkunft waren, ebenso wie

Abb. 1.

Photometerkurven aus den Spektren dreier Doppel-nitrate. Ordinate: Absorption, Abszisse: Frequenz. Den durch Klammern gekennzeichneten reinen Elektronensprunglinien überlagern sich äußere Gitterschwingungen. Die bei Pr außerordentlich starke Überlagerung ist bei Sm bereits so schwach, daß sie durch Strichzeichnung des Untergrundes hervorgehoben wird. Temperatur: flüssige Luft



bei Tb-Sulfat, keine Überlagerungslinien feststellbar. Auch an Gd Salzen haben Nutting und Spedding (a. a. O.) vergeblich nach Anzeichen von Schwingungsüberlagerung gesucht. Er-Salze zeigen wieder sehr deutlich die Überlagerung von inneren und äußeren Schwingungen (bisher unveröffentlichte Messungen von H. Severin).

Wenn wir den naheliegenden Schluß machen, daß größere Kopplungsdifferenzen größere Kopplung selbst bedeuten (vgl. S. 535 oben), so ergibt sich aus Tab. 3 *derselbe Gang für das Kopplungsglied  $\bar{r}_i(E)$  der Gl. (2)*, wie er sich in den vorhergehenden Paragraphen für das Kopplungsglied  $E(r_i)$  der Gl. (1) ergeben hatte: Minimum in der Mitte, Anstieg nach den Enden der Reihe.

### § 5. Fluoreszenz

An Hand der bisher gewonnenen Ergebnisse läßt sich nun die Frage beantworten, weshalb keineswegs alle, sondern nur einige SE in reinen Salzen fluoreszieren. Es sind das, wie Deutschbein und

1) F. Spedding, C. C. Moss u. R. C. Waller, Journ. Chem. Phys. 8, 908. 1940.

Tomaschek<sup>1)</sup> sowie Tomaschek und Mehnert<sup>2)</sup> für die Okto-hydrosulfate und wäßrige Lösungen gezeigt haben, nur die sich symmetrisch um das Gd gruppierenden von Sm bis Dy. Dies Verhalten gilt für alle wasserhaltigen Salze. Die Helligkeit der Fluoreszenz nimmt nach den Seiten hin ab: Gd, Eu, Tb leuchten hell, Sm und Dy schwach. Man hat es also mit einem systematischen Gang der Fluoreszenzhelligkeit zu tun mit einem Maximum in der Mitte der Reihe, während sie an den Enden bis unter die Grenze der Beobachtbarkeit absinkt<sup>3)</sup>.

Tabelle 4

Substanz	Fluoreszenzhelligkeit, willkürliches Maß	Substanz	Fluoreszenzhelligkeit, willkürliches Maß
Sm-Salze	0,3	Dy-Salze	0,3
Eu-Salze	1,0	Salze der übrigen SE }	0,0
Gd-Salze	1,0		
Tb-Salze	1,0		

Die Spektrallinie, die dem Übergang zwischen den Elektronentermen  $i$  und  $k$  entspricht, tritt um so heller in Fluoreszenz auf, je größer die Wahrscheinlichkeit  $w_{ik}$  des strahlenden Überganges von  $k$  nach  $i$  ist im Vergleich zu der Wahrscheinlichkeit  $w_G$  des Umsatzes der Anregungsenergie in Schwingungsenergie des Gitters plus der Wahrscheinlichkeit  $w_a$  von strahlenden oder nicht strahlenden Übergängen auf andere Terme (vgl. Abb. 2). Entscheidend ist also das Verhältnis

$$\frac{w_{ik}}{w_G + w_a}.$$

Läßt man die zuletzt genannte Möglichkeit außer acht ( $w_a = 0$ ), so ist praktisch allein die Größe von  $w_G$  entscheidend. Eine solche Wahrscheinlichkeit  $w_G$  kann aber nur existieren, wenn die Bindungsfestigkeit zwischen SE-Ion und Gitternachbarn in den Zuständen  $i$  und  $k$  verschieden ist, da nur dann das Gitter durch den Elektronenübergang überhaupt in Bewegung gesetzt werden kann. Obwohl also der hier betrachtete Vorgang der völligen strahlunglosen Umwandlung von Elektronenanregungsenergie in Schwingungsenergie ganz verschieden ist von dem im vorigen Paragraphen behandelten der gleichzeitigen Anregung von Elektronen und Gitterschwingungen durch Licht, so folgt doch die Existenz beider Prozesse aus derselben Wurzel,

1) O. Deutschbein u. R. Tomaschek, Phys. Ztschr. **34**. S. 374. 1933 und Ann. d. Phys. [5] **29**. S. 311. 1937.

2) R. Tomaschek u. E. Mehnert, Ann. d. Phys. [5] **29**. S. 306. 1937.

3) Es handelt sich hier immer nur um Fluoreszenzübergänge innerhalb der 4f-Schale.

nämlich verschieden starker Kopplung in verschiedenen Elektronenzuständen. Demnach ist ein paralleler Gang von  $w_G$ , also reziproker Gang der Fluoreszenzhelligkeit zum Auftreten von Schwingungsüberlagerung zu erwarten und damit auch zur mittleren Kristalfeld-

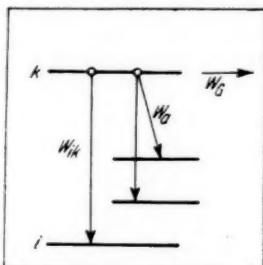


Abb. 2. Übergangsmöglichkeiten, schematisch

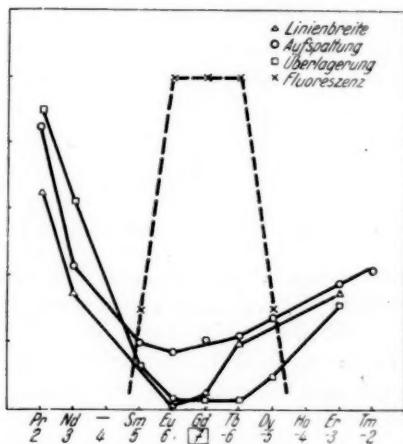


Abb. 3. Die Fluoreszenzhelligkeit hat dort ein Maximum, wo Linienbreite, Aufspaltung und Schwingungsüberlagerung ein Minimum haben. Willkürliche Einheiten

aufspaltung und zur Linienbreite<sup>1)</sup>). Stellt man die in Tab. 4 angegebenen grob geschätzten relativen Fluoreszenzhelligkeiten mit den

1) Da eine wachsende Wahrscheinlichkeit  $w_G$  auch eine wachsende Verkürzung der Lebensdauer, d. h. Verbreiterung der Terme bedingt, muß auch der in Punkt 2 auf S. 533 angeführte Anteil der Linienbreite denselben Gang zeigen wie der in Punkt 3 behandelte. Selbst wenn dieser Anteil also nicht zu vernachlässigen wäre, würde seine Vernachlässigung den Gang der Linienbreiten nicht verfälschen.

Zahlen der früheren Tabellen zusammen (Abb. 3), so zeigt sich deutlich die Richtigkeit dieser Vermutung.

Die Fluoreszenz erfolgt im allgemeinen vom tiefsten angeregten Term<sup>1)</sup> aus zu den einzelnen Multiplettkomponenten des Grundzustandes, obwohl die Erregung am wirksamsten im UV, also zu sehr

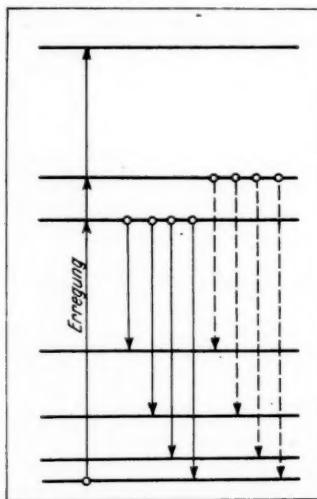


Abb. 4. Erregung und Fluoreszenzspektrum, schematisch

angeregten Termen erfolgt (Abb. 4). Daß die höher angeregten Terme selbst nicht oder nur äußerst schwach fluoreszieren, hat zwei Gründe. Erstens wandern die Elektronen leicht zu tieferen Termen ab, d. h.  $w_a$  ist merklich von Null verschieden<sup>2)</sup>. Und zweitens wächst mit steigender Anregung auch die Kopplung an das Gitter und damit die Größe von  $w_G$ <sup>3)</sup>.

#### § 6. Diskussion

Nach dem Pauliprinzip hat eine Elektronenkonfiguration, in der eine nur teilweise mit  $n$  Elektronen besetzte Schale vorliegt, dieselben

1) Das gilt auch für Tb. Die bei Gobrecht, a. a. O. in Abb. 4 gezeichneten nicht fluoreszierenden Terme kommen in Wirklichkeit dem Nd zu, vgl. W. Prandtl, Ztschr. anorg. Chem. 232, S. 267. 1937.

2) Verschiedene Arbeiten aus der Tomaschek'schen Schule.

3) Allerdings ist dieser Anstieg der Kopplung zunächst schwach: die ersten angeregten Terme verhalten sich nicht sehr verschieden. Deshalb durften früher Liniendurchmesser und Aufspaltung über diese ersten Terme gemittelt werden. Die Fluoreszenzfähigkeit scheint also sehr viel empfindlicher zu reagieren als Aufspaltung und Liniendurchmesser.

Elektronenterme (Quantenzahlen) wie die Konfiguration, in der dieselbe Schale gerade bis auf  $n$  fehlende Elektronen aufgefüllt ist. Demnach haben SE, die im Periodischen System symmetrisch zum Gd liegen, dieselben Terme. Wie alle von der Natur der Terme abhängigen Eigenschaften muß also auch die Kopplung an das Gitter diese Symmetrie zum Gd zeigen. Wie Abb. 4 zeigt, ist das auch der Fall. Allerdings ist die Symmetrie nicht vollständig; die mittlere Aufspaltung wie die Linienbreite sind rechts kleiner als links. Das dürfte eine direkte Folge der nach rechts wachsenden Kernladungszahl sein, gegen die sich das in den isomorphen Kristallreihen praktisch konstant bleibende Kristalfeld immer weniger durchsetzen kann. Die Frage, warum beim Gd gerade ein *Minimum* der Kopplung vorliegt, ist wohl schwer zu beantworten, ehe eine genaue Analyse der Terme vorliegt. Beachtung verdient der Hinweis Deutschbeins<sup>1)</sup> auf die hohen Spinquantenzahlen bei den leuchtenden SE. Tatsächlich hat der Spin beim Gd ein ausgesprochenes Maximum, und es ist möglich, daß der Gang der Kopplung an das Gitter sich diesem Gang des Spins anschließt.

Die Wechselwirkung der Elektronenterme mit dem Gitter wird streng im Rahmen des Einatommodes behandelt. D. h. man betrachtet die Terme eines isolierten Atoms und führt das Gitter nur als schwache Störung ein. Das ist berechtigt wegen der großen Schärfe der Elektronenterme, die für einen Elektronenaustausch im Gitter eine Wahrscheinlichkeit von nur etwa 1 pro Tag liefern würde. Das bedeutet aber, daß die Leuchtelektronen den isolierten Atomen und nicht dem ganzen Gitter angehören.

Da sich bei den Elektronensprüngen innerhalb der 4f-Schale die Gesamtladung des dreiwertigen SE-Ions nicht ändert, bleiben auch die weit ins Gitter reichenden Coulombschen Kräfte unverändert. Geändert wird nur die Ladungsverteilung, und die dadurch bewirkten zusätzlichen Kräfte sind solche kurzer Reichweite vom Charakter der van der Waalschen Kräfte, die also bei den hier behandelten Hydratkristallen wesentlich nur auf die Hydrathülle des Ions einwirken. Die Hydrathülle ist der Mittler zwischen Elektronenterm und Gitter. Diese Rolle zeigt sich sehr deutlich in folgender Beobachtung<sup>2)</sup>: In ZnPr- und ZnNd-Nitratkristallen wird eine Schwingung mit der Frequenz  $v = 725 \text{ cm}^{-1}$  des weit vom SE-Ion entfernten  $\text{NO}_3^-$ -Komplexes praktisch nur dann angeregt, wenn der Kristall schweres Kristallwasser  $\text{D}_2\text{O}$  enthält,

1) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. [5] 36. S. 183. 1939.

2) A. Hellwege geb. Roever, a. a. O.

nicht aber bei  $H_2O$ -Gehalt. Es ist nämlich die direkt vom Elektronensprung angestoßene  $D_2O$ -Schwingung  $1450\text{ cm}^{-1}$  in Resonanz mit der ersten Oberschwingung der  $NO_3$ -Schwingung  $725\text{ cm}^{-1}$ . Dadurch wird eine besonders leichte Weitergabe der Schwingungsenergie bewirkt.

Die große Bedeutung der Hydrathülle für die Kopplung erklärt auch zwangslässig das völlig parallele Verhalten verschiedener kristallwasserhaltiger Salze, selbst in Lösung.

#### Zusammenfassung

1. Es werden die Spektren der kristallwasserhaltigen festen Salze der Seltenerden auf Linienbreite, mittlere Termaufspaltung im Kristallfeld und auf die Stärke der durch Überlagerung von Gitterschwingungen über Elektronensprünge entstehenden Absorptionslinien untersucht.

2. Alle drei Größen zeigen in der Reihe der SE einen systematischen Gang mit einem Minimum in der Mitte. Es wird daraus gefolgert, daß auch die Kopplung zwischen Elektronen und Gitter in der Mitte der Reihe (Eu, Gd, Tb) am kleinsten ist und nach den Enden (Pr, Tm) hin ansteigt.

3. Durch diese Tatsache wird erklärt, weshalb nur die mittleren SE vom Sm bis Dy fluoreszieren, die übrigen dagegen nicht.

4. Das Pauliprinzip bedingt den zu Gd symmetrischen Gang, dem sich die Einwirkung der stetig zunehmenden Kernladungszahl überlagert.

5. Die Kopplung zwischen den  $4f^n$ -Termen und dem Gitter wird bewirkt durch die Hydrathülle der SE-Ionen.

Einige der benutzten reinsten Präparate wurden von der Auer-Gesellschaft sowie von Herrn Generaldirektor Dr. W. Feit in Berlin leihweise zur Verfügung gestellt, ein Europiumpräparat aus Mitteln der Akademie der Wissenschaften in Göttingen angekauft. Ferner habe ich zu danken Frl. cand. phys. A. Rosa und Herrn cand. phys. H. Severin für Hilfe bei den Aufnahmen sowie vor allem Herrn Prof. Dr. G. Joos für kritische Durchsicht des Manuskripts.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, September 1941.

(Eingegangen 21. September 1941)

**Die Änderung des Druckkoeffizienten  
des metallischen Widerstands mit der Temperatur**

**Von E. Grüneisen**

(Mit 3 Abbildungen)

Schon die erste theoretische Formulierung für den isothermen Druckkoeffizienten des metallischen Widerstands<sup>1)</sup> forderte eine numerische Zunahme dieser Größe mit sinkender Temperatur. Seitdem sind verschiedene Meßreihen<sup>2)</sup> veröffentlicht worden, welche jene Aussage qualitativ bestätigen. Eine quantitative Prüfung hat aber noch kaum stattgefunden<sup>3)</sup>, sie soll deshalb im folgenden gegeben werden.

Das Ergebnis der wellenmechanischen Theorie des elektrischen Widerstands eines „reinen“ Metalls, d. h. eines solchen, das keinen Restwiderstand hat, läßt sich allgemein in folgender Form schreiben<sup>4)</sup>

$$(1) \quad [R] = P \cdot \Theta^{-1} \cdot f\left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

Hier ist  $R$  der elektrische Widerstand,  $\Theta$  die charakteristische Temperatur nach Debye,  $T$  die absolute Temperatur. Die  $[ ]$  deuten an, daß die geklammerte Größe dem „reinen“ Metall zukommt. Der Exponent von  $\Theta$  ist nach dem heutigen Stand der Theorie gleich  $-1$  zu setzen, wenn

$$(2) \quad f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \frac{T}{\Theta} I\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad \text{und} \quad I(x) = \frac{4}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^5 d\xi}{(e^\xi - 1)(1 - e^{-\xi})}.$$

$P$  soll alle Größen außer  $\Theta$  enthalten, die nur vom Druck  $p$ , nicht von  $T$  abhängen. Sicherlich ist die Annahme völliger Unabhängigkeit von  $T$  zu beschränkt und nur in erster Näherung richtig.

1) E. Grüneisen, Verh. D. Phys. Ges. **15**, S. 186. 1913; Gl. (9).

2) H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckman, Comm. Leiden 132b, 1912; H. J. Seemann, Phys. Ztschr. **30**, S. 256. 1929; U. Fischer, Ztschr. f. phys. Chem. B **8**, S. 207. 1930; besonders P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **67**, S. 305. 1932.

3) In geringem Umfang bei M. H. Lenssen, Diss. Amsterdam 1936.

4) E. Grüneisen, Leipziger Vorträge 1930, S. 46, besonders S. 57, Anm. 2; genaue Formel bei A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV 2, S. 529. 1933; Gl. (37.16).

Aus (1) folgt

$$(3) \quad \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial p} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p} - \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial p} + \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial p}.$$

Nun ist<sup>1)</sup>

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial p} = - \frac{\partial \log f}{\partial \log T} \cdot \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial p}$$

und

$$\frac{\partial \log f}{\partial \log T} = \left( \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right)_V,$$

also

$$(4) \quad \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial p} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p} - \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial p} \left[ 1 + \left( \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right)_V \right].$$

Da das erste Glied der rechten Seite dem absoluten Betrage nach meistens erheblich kleiner als das zweite ist, so ist der Druckkoeffizient gewöhnlich negativ. Seine Temperaturabhängigkeit ist wesentlich durch  $\frac{\partial \log [R]}{\partial \log T}$  bedingt, und dieser logarithmische Temperaturkoeffizient lässt sich aus Gl. (1) und (2) entnehmen. Es ist nämlich, wenn  $\frac{\Theta}{T} = x$  gesetzt wird,

$$\frac{\partial \log [R]}{\partial T} = \frac{\partial \log f}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\partial \log I(x)}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{d \log I(x)}{dx} \frac{\partial x}{\partial T},$$

woraus mit  $\frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{x}{T}$  folgt

$$(5) \quad \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} = 1 - \frac{d \log I(x)}{d \log x}.$$

$I(x)$  ist früher<sup>2)</sup> aus Reihenentwicklungen berechnet und tabelliert worden. Für das Gebiet höherer Temperaturen ( $x < 4$ ) hat Lenssen<sup>3)</sup> hieraus eine Reihenentwicklung für  $\frac{d \log I}{d \log x}$  abgeleitet. Indessen genügt es für vorliegenden Zweck, aus der Tabelle<sup>2)</sup> für  $I(x)$  die Differenzenquotienten der Logarithmen von  $I$  und  $x$  zu bilden. So erhält man für das ganze Temperaturgebiet leicht eine graphische Darstellung (Abb. 1) für  $-\frac{d \log I}{d \log x}$  (linke Skala) oder  $\frac{\partial \log [R]}{\partial \log T}$  (rechte Skala) als Funktion von  $x = \frac{\Theta}{T}$ . Einige Zahlenpaare der Kurve sind in Tab. 1 angegeben.

1) Dies folgt, wenn man mit  $f'$  die Ableitung von  $f(\Theta/T)$  nach dem Argument bezeichnet, aus

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial p} = \frac{f'}{f} \frac{1}{T} \frac{\partial \Theta}{\partial p} \quad \text{und} \quad \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial T} = - \frac{f'}{f} \frac{\Theta}{T^2}.$$

2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [5] 16. S. 530. 1933.

3) M. H. Lenssen, Diss. Amsterdam 1936, S. 74.

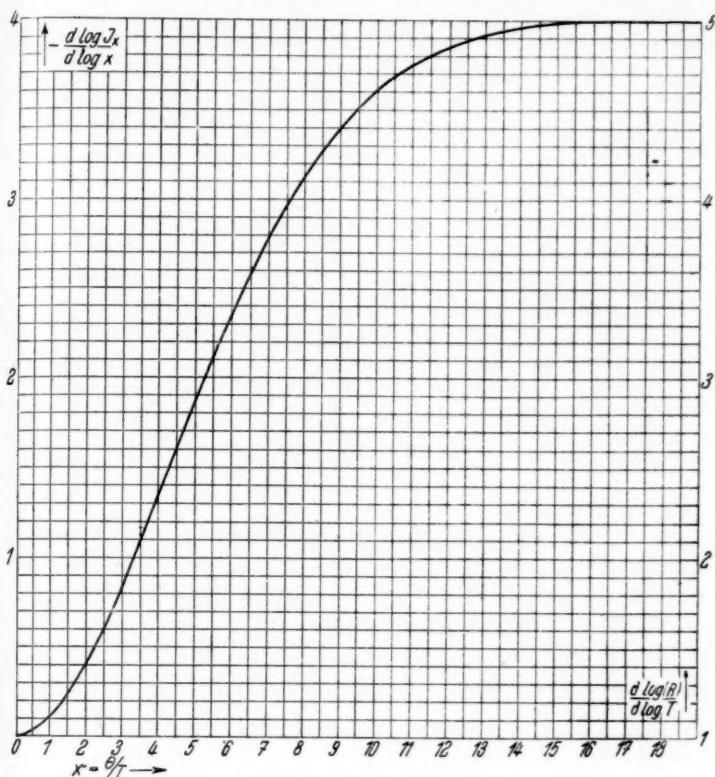


Abb. 1. Graphische Darstellung von Tab. 1

Tabelle 1

$x = \frac{\Theta}{T}$	$-\frac{d \log I(x)}{d \log x}$	$x = \frac{\Theta}{T}$	$-\frac{d \log I(x)}{d \log x}$	$x = \frac{\Theta}{T}$	$-\frac{d \log I(x)}{d \log x}$
0,1	0,0011	5,0	1,881	11,0	3,745
0,3	0,0100	6,0	2,358	12,0	3,849
1,0	0,109	7,0	2,783	13,0	3,904
2,0	0,413	8,0	3,135	14,0	3,947
3,0	0,852	9,0	3,405	15,0	3,982
4,0	1,359	10,0	3,611	16,0	3,983

Im Gebiet hoher Temperaturen ist  $\frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \approx 1$ , der Druckkoeffizient

$$\left( \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial p} \right)_{T \gg \Theta} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p} - \frac{2}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial p}.$$

ist von der Temperatur praktisch unabhängig. Von  $T \approx \Theta$  bis  $\frac{1}{12}\Theta$  steigt der logarithmische Temperaturkoeffizient von  $[R]$  und damit auch der Druckkoeffizient seinem absoluten Betrage nach rasch an bis zu dem Grenzwert in tiefer Temperatur:

$$\left( \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial p} \right)_{T \ll \Theta} = \frac{1}{T} \frac{\partial P}{\partial p} - \frac{6}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial p}.$$

Vorausgesetzt ist dabei, daß  $[R]$  durch die Gl. (1) und (2) darstellbar ist.

Wieweit Gl. (4) bei höherer Temperatur den experimentellen Druckkoeffizienten wiedergibt, wenn man mit Rücksicht auf die verschiedene Wechselwirkung von Elektronen und Atomgitter verschiedene theoretische Annahmen über  $P$  macht, hat M. H. Lenssen (a. a. O.) in seiner Dissertation S. 76 Tab. 1 an den Versuchsergebnissen Bridgmans gezeigt. Dabei wurde auf den Druck  $p = 0$  extrapoliert und

$$(6) \quad \frac{1}{\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial p} = \frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

gesetzt<sup>1)</sup>. Es zeigte sich, daß die beobachteten Druckkoeffizienten meist innerhalb der theoretisch erwarteten Grenzen liegen. Ausnahmen bilden z. B. die Metalle mit positiven Druckkoeffizienten.

Will man untersuchen, ob Gl. (4) auch den Temperatureinfluß auf den Druckkoeffizienten richtig wiedergibt, so empfiehlt es sich, das unbestimmte Glied  $\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p}$  zu eliminieren, was wegen seiner Temperaturunabhängigkeit gelingt, indem man die Differenz der Druckkoeffizienten bei zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bildet. Nennen wir zur Abkürzung

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} = \beta, \quad \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial p} = [\beta],$$

so folgt aus Gl. (4) und (6)

$$(7) \quad [\beta]_{T_1} - [\beta]_{T_2} = - \frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[ \left( \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right)_{T_1} - \left( \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right)_{T_2} \right].$$

$\frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  ist in tiefer Temperatur von  $T$  unabhängig und durch Beobachtung bekannt.

Bridgman<sup>2)</sup> hat für eine Reihe Metalle die mittleren Druckkoeffizienten zwischen 0 und 7000 kg/cm<sup>2</sup> bei 0°, -78,4° und

1) Nach E. Grüneisen, Ann. d. Phys. [4] 39. S. 257. 1912 (vgl. dort S. 276 unten); Handb. d. Phys. X. S. 35. Gl. (48); vgl. auch M. H. Lenssen, a. a. O. S. 69, Anm.

2) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 67. S. 305. 1932.

– 182,9° C gemessen (vgl. Tab. 2). Beim Vergleich mit Formel (7) sind zwei Umstände zu berücksichtigen, die eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie fraglich machen. Erstens, daß sich die theoretischen Ansätze auf niedrige, die Versuchsergebnisse auf hohe Drucke beziehen, zweitens, daß die Metallproben Bridgman's nur zum Teil als einigermaßen „rein“ zu betrachten sind, wie aus den von Bridgman angegebenen Widerstandsverhältnissen

$$r_{-182,9^{\circ}\text{C}} = \frac{R_{-182,9^{\circ}\text{C}}}{R_0} \quad \text{im Vergleich mit den aus anderen Messungen zu schätzenden } [r]_{-182,9^{\circ}\text{C}} \text{ folgt (Tab. 2 Sp. 4).}$$

Der erste Umstand ist vielleicht nicht so wichtig wie der zweite, weil wir bei der Berechnung der  $\beta$  vom beobachteten  $\beta_{0^{\circ}\text{C}}$  ausgehen und nur die Differenz nach Gl. (7) hinzufügen werden. Dagegen bringt das Auftreten eines Restwiderstandes infolge von Unreinheit oder Deformation nicht zu vernachlässigende Änderungen an Gl. (7) mit sich. Diese müssen wir noch untersuchen.

Nach der Matthiessenschen Regel ist

$$(8) \quad R = [R] + Z;$$

$Z$  bedeutet den durch Gitterstörung bedingten Restwiderstand, der von der Temperatur in erster Näherung unabhängig ist, nicht aber vom Druck<sup>1)</sup>. Daher ist

$$\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} = \frac{1}{R} \frac{\partial [R]}{\partial p} + \frac{1}{R} \frac{\partial Z}{\partial p} = \frac{1}{[R]} \frac{\partial [R]}{\partial p} \cdot \frac{[R]}{R} + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} \cdot \frac{Z}{R}.$$

Führen wir aus Gl. (4) den Wert des Druckkoeffizienten für  $[R]$  ein, so folgt

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial p} = \left\{ \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p} - \frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[ 1 + \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right] \right\} \frac{[R]}{R} \\ \quad + \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} \cdot \frac{Z}{R}. \end{array} \right.$$

Die Druckkoeffizienten von  $P$  und  $Z$  auf der rechten Seite von Gl. (9) sind nicht sicher bekannt. Sie fallen bei der Differenzbildung der  $\beta_{T_1}$  und  $\beta_{T_2}$  nach Art der Gl. (7) nicht heraus, weil sie mit den temperaturabhängigen Faktoren  $[R]/R$  bzw.  $Z/R$  multipliziert sind.

Da  $\frac{[R]}{R} = 1 - \frac{Z}{R}$ , so können wir auch schreiben

$$(9a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p} - \frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[ 1 + \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right] \frac{[R]}{R} \\ \quad + \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} - \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p} \right) \frac{Z}{R}. \end{array} \right.$$

1) Vgl. hierzu J. O. Linde, Elektrische Widerstandseigenschaften der verdünnten Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes, Lund 1939.

Bei der Differenzbildung für zwei verschiedene Temperaturen hebt sich jetzt das erste Glied fort; es bleibt

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta_{T_1} - \beta_{T_2} = - \frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left\{ \left( \left[ 1 + \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right] \frac{[R]}{R} \right)_{T_1} \right. \right. \\ \quad \left. \left. - \left( \left[ 1 + \frac{\partial \log [R]}{\partial \log T} \right] \frac{[R]}{R} \right)_{T_2} \right\} \\ \quad \left. + \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} - \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p} \right) \left[ \left( \frac{Z}{R} \right)_{T_1} - \left( \frac{Z}{R} \right)_{T_2} \right] \right. \end{array} \right.$$

Für die Diskussion dieser Formel nehmen wir  $T_1 < T_2$  an. Ist  $Z = 0$ , so geht Gl. (10) in Gl. (7) über;  $\beta_{T_1} - \beta_{T_2}$  ist negativ, also  $|\beta_{T_1}| > |\beta_{T_2}|$ , der Drukkoeffizient wird dem absoluten Betrage nach mit sinkender Temperatur größer. Dieser Anstieg vermindert sich aber, wenn  $Z$  merklich, also  $[R] < R$  wird. Denn dadurch nehmen beide Glieder im Innern der  $\{ \}$  ab, das erste bei tieferer Temperatur aber stärker als das zweite bei höherer Temperatur, denn  $[R]$  sinkt relativ rascher mit  $T$  als  $R$ . Es kann sogar ein Vorzeichenwechsel der in  $\{ \}$  gesetzten Differenz auftreten, wenn  $Z$  groß genug ist. Beispiele dafür finden sich in Tab. 2 bei Tantal und Wolfram (vgl. auch Abb. 2, nach links abfallende Kurven).

Das zweite Glied auf der rechten Seite von Gl. (10) ist nach Größe und Vorzeichen unbestimmt. Denn der Druckeinfluß auf den Zusatzwiderstand  $Z$  ist zwar theoretisch diskutiert<sup>1)</sup> und auch in speziellen Fällen von Linde<sup>2)</sup> gemessen worden. Doch läßt sich keine allgemein gültige Angabe über ihn machen. Theoretisch fand Lenssen  $\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p} = + \frac{2}{3} \alpha$  ( $\alpha$  = Volumkompressibilität), experimentell fand Linde für Au, Ag, Cu mit Zusätzen verschiedener Metalle  $\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial p}$  meist negativ und von der Größenordnung  $\alpha$ .

$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p}$  ist nach Lenssen je nach Annahme der Elektronenbindung gleich  $\frac{4}{3} \alpha$  (freie Elektronen) oder kleiner, nimmt auch negative Werte an. Experimentell könnte  $\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial p}$  als Differenz des beobachteten Druckkoeffizienten von  $[R]$  für das reine Metall und des mit  $-\frac{1}{C_V} \frac{\partial V}{\partial T}$  multiplizierten Gliedes bestimmt werden. Auch dabei ergeben sich teils positive, teils negative Beträge, die von der Größenordnung  $\alpha$  sind.

1) M. H. Lenssen, Diss. S. 83; M. H. Lenssen u. A. Michels, Physica 2. S. 1091. 1935.

2) J. O. Linde, a. a. O. Daß Linde den Druckkoeffizienten des spezifischen Widerstands angibt, wurde oben berücksichtigt.

Der Faktor  $\left(\frac{Z}{R}\right)_{T_1} - \left(\frac{Z}{R}\right)_{T_2}$  ist auf alle Fälle  $< 1$  und positiv.

Man kann hiernach nur sagen, daß das zweite Glied von Gl. (10) positiv oder negativ sein kann, aber dem absoluten Betrage nach den Wert der Kompressibilität kaum erreichen wird, wenn  $Z/R$  einigermaßen klein bleibt.

So unbefriedigend diese unbestimmte Aussage ist, so schien es mir doch interessant zu zeigen, daß die nach Bridgmans Messungen vorhandene Veränderlichkeit von  $\beta$  zwischen  $0^\circ$  und  $-183^\circ$  C durch das erste Glied der rechten Seite von Gl. (10) bereits im wesentlichen richtig dargestellt wird, daß hier also eine Vernachlässigung des zweiten Gliedes nicht stark ins Gewicht fällt. Diesem Nachweis dienen Tab. 2 und Abb. 2 und 3.

Tabelle 2

1	2	3	4	5	6	10^6 \times \text{mittl. Druckkoeff. des el. Widerstands bis } 7000 \text{ kg/cm}^2					
						1 - z	10^6 \times \frac{1}{C_V \partial T} \frac{\partial V}{\partial T}	bei } 0^\circ		bei } -78,4^\circ	
								beob.	ber.	beob.	ber.
Pb	86	0,296	0,992	0,996	6,16	-12,99 <sup>5)</sup>	-12,88	-13,05 <sup>1)</sup>	-12,76	-13,5 <sup>1)</sup>	
Mg	333	0,182	? <sup>2)</sup>	?	4,45	-4,39	-4,49	-5,01 <sup>1)</sup>	-5,89	-9,0 <sup>1)</sup>	
Al	395	0,143	0,941	0,990	2,91	-4,28	-4,71	-4,80	-9,16	-7,48	
Ag	223	0,244	0,989	0,997	2,38	-3,45	-3,46	-3,62	-4,09	-4,64 <sup>1)</sup>	
Au	175	0,268	0,964	0,986	1,75	-2,94	-2,97	-3,03	-3,27	-3,43	
Cu	322	0,180	0,965	0,992	1,44	-1,88	-2,14	-2,01	-3,09	-3,12	
Ni	400	0,125	0,706	0,941	0,99	-1,85	-2,00	-1,98	-1,88	-2,13	
Fe	420	0,103	0,628	0,932	0,94	-2,34	-2,27	-2,42	-2,44	-2,40	
Pd	270	0,219	0,936	0,981	1,18	-2,13	-2,32	-2,22	-2,82	-2,79	
Pt	220	0,242	0,973	0,991	0,94	-1,93	-1,97	-2,00	-2,34	-2,35	
Rh	370	0,157	0,811	0,956	0,86	-1,64	-1,86	-1,74	-2,26	-2,11	
Mo	380 (0,158)	1,00 <sup>3)</sup>	1,000	0,56	-1,30	-1,29	-1,40 <sup>1)</sup>	-1,91	-2,01 <sup>1)</sup>		
Ta	236	0,250	0,601	0,779	0,84	-1,45	-1,42	-1,50 <sup>1)</sup>	-1,17	-1,13	
W	333	0,168	0,537	0,826	0,47	-1,37	-1,42	-1,43 <sup>4)</sup>	-1,36	-1,20	

<sup>1)</sup> Korrektion wegen Restwiderstandes nicht angebracht, also für reines Metall gültig.

<sup>2)</sup> Bridgmans Angaben  $r_{-78,4^\circ} = 0,4649$  und  $r_{-182,86^\circ} = 0,1443$  scheinen durch Druckfehler entstellt zu sein. Denn nach allem Bekannten muß

$$r_{-182,86^\circ} > 0,18, \quad r_{-78,4^\circ} > 0,6$$

sein. Vgl. E. Goens u. E. Schmid, Phys. Ztschr. 37. S. 385. 1936.

<sup>3)</sup> Bridgmans Molybdän ist als frei von Restwiderstand angenommen, da keine Angaben vorliegen, die dieser Annahme widersprechen.

<sup>4)</sup>  $[r]/r$  wurde mangels Beobachtung bei  $-78,4^\circ$  gleich 1 gesetzt.

<sup>5)</sup> Für  $p=0$  fand Bridgman (a. a. O. S. 324) den Druckkoeffizienten von Pb:

$$\begin{array}{lll} 0^\circ \text{ C} & -78,5^\circ \text{ C} & -183^\circ \text{ C} \\ -14,4 & -13,58 & -13,81 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg} \end{array}$$

Tab. 2 gibt zunächst die für die Berechnung wichtigsten Größen: Spalte 2 die charakteristische Temperatur  $\Theta$ ; Spalte 3 das für ideal ungestörte Metallproben extrapolierte Widerstandsverhältnis

$$[r]_{-183^\circ} = [R]_{-183^\circ} : [R]_0,$$

Spalte 4 das Verhältnis von  $[r]_{-183^\circ}$  zu dem von Bridgman für seine Metallproben gemessenen  $r_{-183^\circ}$ . Die 5. Spalte gibt  $1 - z$  (vgl. unten) und damit eine Art Maß für die Güte der Bridgmanschen Metallproben. Spalte 6 enthält das in die Berechnung nach Gl. (10) eingehende Verhältnis von Ausdehnungskoeffizient und Atomwärme, berechnet aus den für  $20^\circ\text{C}$  angegebenen Zahlen in Tab. 4 des Handb. d. Phys. **10**, S. 28.

Aus  $[r]$  und  $r$  ergeben sich die in Gl. (10) vorkommenden  $[R]/R$  und  $Z/R$  folgendermaßen<sup>1)</sup>. Es ist

$$r = \frac{R}{R_0}; \quad [r] = \frac{[R]}{[R]_0}; \quad z = \frac{Z}{R_0}; \quad Z = R - [R] = R_0 - [R]_0,$$

also

$$[r] = \frac{R - Z}{R_0 - Z} = \frac{r - z}{1 - z}, \quad z = \frac{r - [r]}{1 - [r]}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{Z}{R} = \frac{z}{r}, \quad \frac{[R]}{R} = \frac{[r] \cdot [R]_0}{r \cdot R_0} = \frac{[r]}{r} (1 - z).$$

In der rechten Hälfte der Tab. 2 finden sich die von Bridgman beobachteten mittleren Druckkoeffizienten von  $R$  zwischen 0 und  $7000 \text{ kg/cm}^2$  bei  $0^\circ$ ,  $-78,4^\circ$  und  $-182,9^\circ\text{C}$ , sowie die für die beiden letzten Temperaturen mittels Gl. (7) oder (10) berechneten Druckkoeffizienten. Den Ausgangspunkt bildete jedesmal die Beobachtung bei  $0^\circ\text{C}$ . Zu dieser wurde die aus Gl. (7) oder (10) mit Hilfe von Abb. 1 berechnete Differenz hinzugefügt, wobei aber das letzte Glied von Gl. (10) vernachlässigt wurde. Bei den unreineren Metallen könnte also eine Unstimmigkeit zwischen Beobachtung und Rechnung auf diese Vernachlässigung geschoben werden.

Merkwürdigerweise ist die Übereinstimmung aber gerade auch bei den weniger reinen Metallproben Fe, Rh, Ta, W erstaunlich gut, ja sogar die auffallende Beobachtung, daß bei W der absolut genommene Druckkoeffizient bis  $-78,4^\circ$  ansteigt, bis  $-182,9^\circ$  wieder absinkt, wird durch die Rechnung wiedergegeben. Hätten wir hier statt Gl. (10) die für reines Metall gültige Gl. (7) benutzt, so käme für  $-78,4^\circ$ :  $[\beta] = -1,44 \cdot 10^{-6}$ , für  $-182,9^\circ$ :  $[\beta] = -1,85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$  heraus, also eine kräftige Zunahme des absoluten Druckkoeffizienten, wie sie für alle reinen Metalle aus Gl. (7) folgt.

1) Vgl. Handb. d. Phys. **13**, S. 7/8. 1926.

Auch bei den andern unreinen Metallen ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung durch Berücksichtigung des Restwiderstands wesentlich verbessert worden.

Größere Abweichungen finden sich bei Mg, Al, Ag, Au und Ni, obwohl Al, Ag, Au ziemlich kleinen Restwiderstand hatten, das zweite Glied von Gl. (10) also wenig ausmachen sollte. Bei Mg konnte kein Restwiderstand ermittelt werden, da in Bridgmans Angaben für  $r$  offenbar Unstimmigkeiten stecken. Bei Al ist die

Abweichung im umgekehrten Sinne wie bei Ag, Au und Ni.

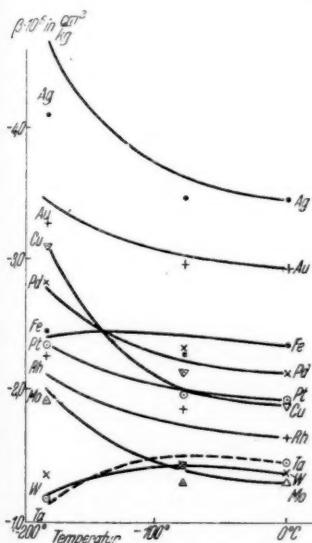


Abb. 2. Druckkoeffizient des Widerstands als Funktion der Temperatur. Die Kurven sind berechnet, die Beobachtungen Bridgmans sind durch Zeichen markiert (+ W, Pd; ○ Ta, Pt; + Ni: x W, Pd; ○ Ta, Pt; △ Mo; ▽ Cu) + Rh, Au; ● Fe, Ag; △ Mo; ▽ Cu)

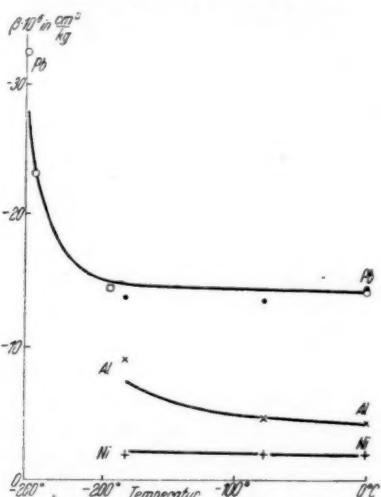


Abb. 3. Druckkoeffizient des Widerstands als Funktion der Temperatur. Die Kurven sind berechnet, die Beobachtungen durch Zeichen markiert (+ Ni: x Al; ● Pb für  $p = 0$  nach Bridgman; ○ Pb nach U. Fischer)

Eine bessere Übersicht über die Leistung der Formel (10) bzw. (7), als durch Tab. 2, erhält man durch Abb. 2 und 3, in denen die Kurven für  $\beta$  berechnet, die Beobachtungen durch Zeichen markiert. Die Ordinate in Abb. 3 hat einen 10 mal kleineren Maßstab, als in Abb. 2.

Im ganzen darf man aus Tab. 2 und Abb. 2 und 3 schließen, daß Bridgmans Ergebnisse: zahlenmäßiger Anstieg des Druckkoeffizienten mit sinkender Temperatur, der durch Verunreinigung des Metalls herabgedrückt wird bis zum zahlenmäßigen Absinken, durch einfache

theoretische Betrachtungen verständlich gemacht sind, wobei insbesondere auch der von Bridgman angezweifelte Zusammenhang zwischen der Änderung des Druckkoeffizienten und der charakteristischen Temperatur  $\Theta$  klar erwiesen ist.

Außer Bridgmans Versuchen gibt es noch solche von U. Fischer<sup>1)</sup> an Pb (rein), W (rein), Mo (?), Fe (unrein) und Cu (nicht sehr rein), die zum Teil sogar bis 20° K und darunter ausgeführt sind. Bridgman bezweifelt die Richtigkeit der Fischerschen Messungen, weil der Druckbereich zu niedrig gewählt gewesen sei.

Die theoretische Berechnung der  $\beta$ -Änderung würde für Fischers W und Mo, selbst unter der Annahme völlig reiner Metalle, viel zu klein ausfallen, für Fe und Cu etwa stimmen, obwohl diese unreinen Metalle eine geringere Änderung von  $\beta$  zeigen sollten. Nur bei Pb, das hohe Reinheit hatte, gibt die Theorie die Änderung von  $\beta$  in genügender Übereinstimmung mit der Beobachtung, wie folgende Tab. 3 und Abb. 3 zeigen.

Tabelle 3  
Druckkoeffizient des Widerstands von Blei nach Fischer

$T_{\text{abs.}} =$	273,1	78°	20,3°	15°
$-\beta_{\text{beob.}} \cdot 10^6 =$	14,2	14,4	22,4 -23,5	31,6 -33,2
$-[\beta]_{\text{ber.}} \cdot 10^6 =$	(14,2)	15,0	23,3	27,9

#### Zusammenfassung

Für ein reines Metall sollte nach einfachsten theoretischen Ansätzen der Druckkoeffizient des elektrischen Widerstands von einem in hoher Temperatur ( $T \gg \Theta$ ) konstanten negativen Betrage bis zu einem in tiefer Temperatur ( $T \ll \Theta$ ) konstanten negativen Betrage numerisch zunehmen. Für ein Metall mit Restwiderstand ist eine Verminderung dieses Wachstums, bei hinreichend hohem Restwiderstand sogar eine numerische Abnahme des Druckkoeffizienten zu erwarten. Diese Schlüsse werden durch die Beobachtungen von Bridgman und zum Teil auch durch die von U. Fischer quantitativ ziemlich gut bestätigt, so daß die bei der Berechnung vorgenommenen Vernachlässigungen unbekannter Beträge keine ausschlaggebende Bedeutung zu haben scheinen.

Herrn Dr. Erfling danke ich für freundliche Hilfe bei der Berechnung der Tabellen 1 und 2.

1) U. Fischer, Ztschr. f. phys. Chem. B. S. S. 207. 1930.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 9. Oktober 1941)

1  
1  
e  
e  
-  
1  
v  
1  
-  
r